

DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG
von
O-VINYLVVERBINDUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg / Lahn

vorgelegt von

Uwe Beyer
aus Stettin

Marburg / Lahn 1967

DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG
von
O-VINYLVVERBINDUNGEN



INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Philipps-Universität Marburg / Lahn

vorgelegt von

Uwe Beyer

aus Stettin

Marburg / Lahn 1967



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 5. 12. 1967

Tag der mündlichen Prüfung am 20. 12. 1967

Berichterstatter: Prof. Dr. Friedrich Horst Müller

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Kirmse

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1965 bis August 1967 im Institut für Polymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt.

Diese Arbeit ist mit Hilfe des
Marburger Universitätsbundes
gedruckt worden.

Herrn Prof. Dr. F. H. Müller, dem Direktor des Institutes für Polymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn, möchte ich für das große Interesse an dieser Arbeit und für die großzügige Förderung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Herrn Dr. H. Ringsdorf danke ich für viele anregende Diskussionen und wertvolle Ratschläge.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. ALLGEMEINER UND THEORETISCHER TEIL	3
2.1. <u>Darstellung und Reaktion der Monomeren</u>	3
2.1.1. Darstellung von O-Vinylacetalen	3
2.1.2. Darstellung von O-Vinylestern	6
2.1.3. Reaktionen an O-Vinylacetalen und O-Vinylestern	8
2.1.3.1. Versuche zur Darstellung von α -Chlor-methylvinyläther	8
2.1.3.2. Synthese und Untersuchung von O-Vinyl-esteryliden	10
2.2. <u>Spektroskopische Charakterisierung der Vinylverbindungen</u>	15
2.2.1. Diskussion der NMR-Daten	15
2.2.1.1. NMR-spektroskopische Untersuchung von O-Vinylestern	18
2.2.1.2. NMR-spektroskopische Untersuchung von O-Vinylesteroniumsalzen und O-Vinyl-esteryliden	21
2.2.1.3. NMR-spektroskopische Untersuchung der O-Vinylacetale	23
2.2.2. Diskussion der IR-Daten	25

	Seite
2.3. <u>Polymerisation der Monomeren</u>	27
2.3.1. Polymerisation der O-Vinylacetale	
2.3.1.1. Radikalische Homopolymerisation	27
2.3.1.2. Bestimmung der Übertragungskonstanten von Formaldehyd-O-äthyl-O'-phenyl-acetal	29
2.3.1.3. Radikalische Copolymerisation mit Maleinsäureanhydrid	31
2.3.1.4. Ionische Polymerisation	34
2.3.1.5. Reaktionen des Poly-O-vinyl-formaldehydacetals	40
2.3.2. Polymerisation der Vinylesterderivate und der Vinylester	44
2.3.2.1. Versuche zur Polymerisation der O-Vinylesteroniumsalze und der Vinylesterylide	44
2.3.2.2. Versuche zur Synthese von Polyvinyliden durch polymeranaloge Umsetzung	45
2.3.3. Kinetische Untersuchungen des Polymerisationsverhaltens von O-Vinylestern	46
3. EXPERIMENTELLER TEIL	52
3.1. <u>Synthese und Charakterisierung der dargestellten Verbindungen</u>	
3.1.1. Darstellung der O- β -Chloräthylacetale	52
3.1.2. Darstellung der O-Vinylacetale	56
3.1.3. Versuche zur Acetalspaltung und Hydrid-Ionenübertragung	59
3.1.4. Darstellung der Vinylester	61

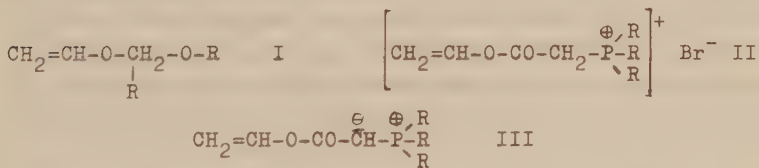
	Seite
3.1.5. Darstellung der Vinylesterammoniumsalze und -phosphoniumsalze	61
3.1.6. Darstellung der Vinylesteryliden	63
3.1.7. Bestimmung der Übertragungskonstanten K_u von Formaldehyd-O-äthyl-O'-phenyl- acetal	64
3.2. <u>Spektroskopische Charakterisierung der Monomeren</u>	69
3.3. <u>Radikalische Homo- und Copolymerisation von O-Vinylacetalen</u>	72
3.4. <u>Ionische Polymerisation von O-Vinylacetalen</u>	73
3.5. <u>Viskositätsmessungen an Poly-O-vinylform- aldehydacetalen</u>	74
3.6. <u>Homo- und Copolymerisation von O-Vinylester- oniumsalzen und O-Vinylesteryliden</u>	75
3.7. <u>Kinetische Messungen an O-Vinylestern</u>	76
4. ZUSAMMENFASSUNG	79
5. LITERATURVERZEICHNIS	82
6. LEBENS LAUF	87

1. EINLEITUNG

Die Verwendung von makromolekularen Verbindungen als Kunststoffe, die widerstandsfähig sein sollten gegen äußere Einflüsse wie Licht, Sauerstoff, Einwirkung von Wasser und Chemikalien, bedingte, daß lange Zeit vor allem reaktionsträge Polymere interessant erschienen.

Die Bemühungen, Polymere mit ganz definierten Eigenschaften in speziellen Bereichen von Forschung und Anwendung einzusetzen, hatten in den letzten Jahren zu zahlreichen Untersuchungen über makromolekulare Verbindungen mit reaktionsfähigen und damit stark variierbaren Gruppen, wie z.B. $-\text{CHO}^{1)}$, $-\text{COCl}^{2)}$, $-\text{SH}^{3)}$ und $-\text{N}=\text{C}=\text{O}^{4)}$ geführt. Es sei hier nur auf Versuche zur Synthese von Enzymmodellen hingewiesen⁵⁾.

In diesem Zusammenhang interessierten im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Synthese und Untersuchung von reaktionsfähigen O-Vinylverbindungen und zwar speziell von O-Vinylacetalen (I) und O-Vinylesterderivaten (II, III).



Während über O-Vinyläther⁶⁾ in der Literatur zahlreiche Arbeiten vorliegen, sind die rein schematisch ebenfalls als Vinylätherderivate auffaßbaren O-Vinylacetale bisher kaum untersucht worden. Monovinylacetale wurden lediglich in einem Patent von Swan⁷⁾ erwähnt, Divinylverbindungen dagegen von Goodman⁸⁾, Minoura⁹⁾, Matzoyan¹⁰⁾ und Arbuzova¹¹⁾ ausführlicher untersucht. Es ging den Autoren hierbei besonders um die Frage einer Cyclopolymerisation mit alternierenden intra- und intermolekularen Wachstumsschritten. Der Einfluß der Struktur auf die Reaktions-

fähigkeit besonders bei der kationischen Polymerisation wurde jedoch nicht erfaßt.

Bei den geplanten O-Vinylesterderivaten handelt es sich in erster Linie um Vinylesteroniumsalze (II) und Vinyl-esterylide (III). Makromolekulare Phosphonium- und Sulfoniumsalze sind als Ionenaustauscher¹²⁾ seit langem bekannt und sie werden normalerweise durch polymeranaloge Umsetzungen von Phosphinen, Sulfiden und Sulfoxyden mit halogenhaltigen Polymeren dargestellt. Die entsprechenden monomeren Vinylverbindungen werden in der Literatur kaum beschrieben.

Außer der Synthese, der Charakterisierung und der Untersuchung der Reaktionsfähigkeit der Monomeren und Polymeren, interessierte auch die Frage nach einer möglichen Korrelation von Struktur und Polymerisationsdaten, die sie sich besonders mit Hilfe der Polymerisationskinetik ermitteln lassen. Wegen der schlechten radikalischen Polymerisationstendenz, besonders der Vinylacetale, wurden zu dieser Diskussion eine Reihe von einfachen Vinylestern herangezogen. Es handelt sich hierbei um die Frage inwieweit ein Einfluß der Substituenten R ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$) (IV) auf die Vinylgruppe kinetisch und spektroskopisch noch erfaßbar ist. Die zu untersuchenden Vinylester wurden bereits in der Literatur beschrieben, bisher jedoch nicht vergleichend spektroskopisch und kinetisch untersucht.

Damit ergaben sich für die vorliegende Arbeit folgende Aufgaben:

- 1) Synthese und Untersuchung von O-Vinylacetalen und Vinylesterderivaten insbesondere von O-Vinylesteryliden.
- 2) IR- und NMR-spektroskopische Charakterisierung der neuen Monomeren.
- 3) Untersuchung des Reaktions- und Polymerisationsverhaltens der neuen Monomeren und Ermittlung des Substituenteneinflusses auf die Reaktionsfähigkeit der Vinylgruppe.

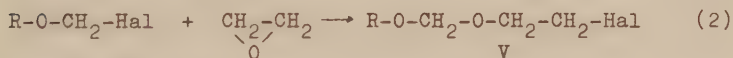
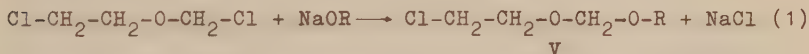
2. ALLGEMEINER UND THEORETISCHER TEIL

2.1. Darstellung der Monomeren

2.1.1. Darstellung von O-Vinylacetalen

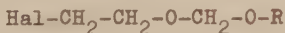
Darstellung von Formaldehyd-O-β-chloräthylacetalen

Als Ausgangsverbindungen zur Darstellung der O-Vinylacetale (I) wurden β-Chloräthylacetale (V) verwendet. Diese waren entweder durch Umsetzung von α-Chlormethyl-β-chloräthyläthern¹³⁾ mit Na- oder K-Alkoholaten (Gl.1) in Ausbeuten von 31 bis 67% oder durch Anlagerung verschiedener α-Halogenmethyläther¹⁴⁾ an Äthylenoxid (Gl.2) leicht zugänglich.



α-Halogenierte Äther reagieren gemäß Gl.2 mit Äthylenoxid exotherm. Diese Darstellungsmethode der O-β-Chloräthylacetale verläuft mit guten Ausbeuten und führt direkt zu relativ reinen Verbindungen. Als Ausgangsverbindungen werden sowohl α-Chlor- als auch α-Brommethyläther verwendet.

Tabelle 1 Ausbeuten, Brechungsindices und Siedepunkte der Formaldehyd-O-β-halogenacetale (V)



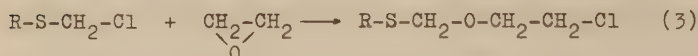
Nr.	R	Hal	n_D^{20}	$[\text{°C/Torr}]^{\text{Sdp.}}$	Ausbeute [% d.Th.]
VI*)	CH ₃	Cl	1,4150	77-78/100	67
VII	C ₂ H ₅	Cl	1,4191	88-89/89	71
VIII	tert.-C ₄ H ₉	Cl	1,4252	62-63/9-10	31
IX	C ₆ H ₅	Cl	1,5175	93/1,3	63
X	CH ₂ -C ₆ H ₅	Cl	1,5103	93/0,7	87
XI	C ₂ H ₅	Br	1,4453	68-69/15	75
XII	iso-C ₃ H ₇	Br	1,4425	34/0,8	52

*) Fußnote siehe S. 4

Analog den genannten Reaktionsmöglichkeiten wurden auch O- β -Chloräthylmonothioacetale dargestellt, so z.B. durch Umsetzung von α -Chlormethyl- β -chloräthyläther mit Na-Thiophenolat das entsprechende S-Phenylmonothioacetal (XIII).

Nr.	Verbindung	n_D^{20}	[α_c /Torr]	Sdp. [°C]	Ausbeute [% d.Th.]
XIII	$C_6H_5-S-CH_2-O-CH_2-CH_2Cl$	1,5668		78-80/10 ⁻²	34,4

Außerdem konnte gezeigt werden, daß die Anlagerung von α -Chlormethyläthern an Äthylenoxid auch auf die entsprechenden α -Chlormethylthioäther übertragen werden kann (Gl.3).



Auf diesem Wege konnte z.B. Formaldehyd-O- β -chloräthyl-S-methylmonothioacetal (XIV) und Formaldehyd-O- β -chloräthyl-S-isopropylmonothioacetal (XV) dargestellt werden. Die Monothioacetale wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Zur Synthese der β -Chloräthylacetale des Acetaldehyds wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Nach einer Vorschrift von Shostakowsky¹⁴⁾ reagieren Alkohole und Vinyläther in saurem Medium unter Bildung von Acetaldehydacetalen. Die β -Chloräthylacetale des Acetaldehyds waren daher durch Anlagerung von β -Chloräthanol an verschiedene Vinyläther leicht zugänglich (Gl.4).

*) Trotz mehrmaliger Destillation konnte die Verbindung nicht analysenrein erhalten werden. Dies ist evtl. darauf zurückzuführen, daß Formaldehyd-O-methyl-O- β -methoxyacetal mit ähnlichem Siedepunkt auftritt.

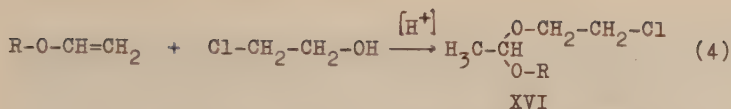
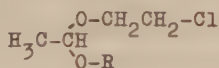


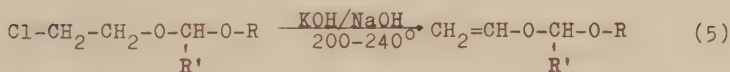
Tabelle 2 Ausbeuten, Brechungsindices und Siedepunkte der Acetaldehyd- β -chloräthylacetale (XVI)



Nr.	R	n_D^{20}	$[^{Sdp.}_{\text{°C/Torr}}]$	Ausbeute [% d.Th.]
XVII	C ₂ H ₅	1,4200	60-61/165	36
XVIII	iso-C ₄ H ₉	1,4233	52/2,2	33,6

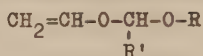
Darstellung von O-Vinylacetalen

Durch Halogenwasserstoffabspaltung in einer Alkalischmelze¹⁵⁾¹⁶⁾ bei 200-240°C in einem Dreihalskupferkessel wurden aus den β -Halogenäthylacetalen die entsprechenden O-Vinylacetale dargestellt (Gl.5).



Ohne Druckanwendung bei der Abspaltung wurden befriedigende Ausbeuten an Vinylacetalen nur bei hochsiedenden Halogenverbindungen erreicht. Durch Einsetzen von Br-Verbindungen wurde versucht, die Ausbeuten zu erhöhen. Die dargestellten O-Vinylacetale sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3 Ausbeuten, Brechungsindices und Siedepunkte der Formaldehyd- und Acetaldehyd-O-vinylacetale (I)

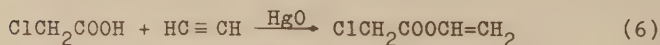


Nr.	R	R'	n_D^{20}	Sdp. [°C/Torr]	Ausbeute [% d.Th.]
IXX	C ₂ H ₅ *)	H	1,3966	68-70	8
XX	iso-C ₃ H ₇	H	1,3964	55-56/131	43
XXI	tert.-C ₄ H ₉	H	1,4070	28/19	16
XXII	C ₆ H ₅	H	1,5118	63-64/2	44
XXIII	CH ₂ -C ₆ H ₅	H	1,5046	55-56/0,5	55
XXIV	C ₂ H ₅	CH ₃	1,3978	102-104	13
XXV	iso-C ₄ H ₉	CH ₃	1,4083	67-69/59	33

Bei der Abspaltung von HCl aus Formaldehyd-O- -chloräthyl-S-phenylmonothioacetal (XIII) zersetzte sich die Verbindung. Die gewünschte Vinylverbindung konnte nicht isoliert werden.

2.1.2. Darstellung von O-Vinylestern

Substituierte Essigsäurevinylester wurden nach einer Vorschrift von H. Wiley¹⁷⁾ zur Synthese von Vinylchloracetat dargestellt. Halogenessigsäuren reagieren zwischen 40° und 90°C mit Acetylen in Gegenwart von HgO gemäß folgender Gleichung:



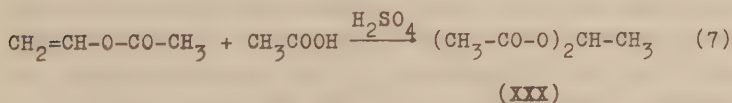
*) Die Verbindung ist sehr flüchtig: Trotz wiederholter Abspaltungsversuche konnte die Ausbeute nicht erhöht werden. Versuche mit der β-Bromverbindung brachten keine wesentliche Steigerung der Ausbeuten. Abspaltungsversuche unter Druck wurden nicht durchgeführt.

Je nach der eingesetzten Säure wurden unterschiedliche Ausbeuten erhalten. Die in Tabelle 4 zusammengefaßten Verbindungen sind in der Literatur beschrieben, sie wurden jedoch nicht nach dieser Methode dargestellt.

Tabelle 4 Ausbeuten, Brechungsindices und Siedepunkte der substituierten Essigsäurevinylester (IV)
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$

Nr.	R	n_D^{20}	$\left[\begin{smallmatrix} \text{Sdp.} \\ ^\circ\text{C/Torr} \end{smallmatrix} \right]$	$\left[\begin{smallmatrix} \text{Ausbeute} \\ \% \text{ d.Th.} \end{smallmatrix} \right]$	
XXVI	CH_2-Cl	1,4426	47-49/15	61	17)20)
XXVIa	CH_2-Br	1,4730	60-62/24	37	18)20)
XXVIb	$\text{CH}-\text{Cl}_2$	1,4557	48-49/17	99,5	19)20)
XXVII	$\text{C}-\text{Cl}_3$	1,4640	56-57/22	14,4	21)
XXVIII	$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	1,5127	37-39/0,1	61,2	18)
XXIX	CH_2-F	1,3958	41/45	15,6	21)20)

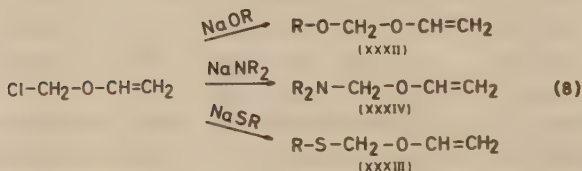
Der Propionsäurevinylester²²⁾ wurde mit relativ schlechten Ausbeuten durch Umesterung aus Propionsäure und Vinylacetat dargestellt. Im Falle des Isobuttersäurevinylesters verläuft diese Reaktion in erster Linie unter Anlagerung der gebildeten Essigsäure an Vinylacetat und Bildung von Äthylidendiacetat (XXX). Dieser Diester²³⁾ wurde durch Elementaranalyse, sowie IR- und NMR-spektroskopie charakterisiert.



2.1.3. Reaktionen an O-Vinylacetalen und O-Vinylestern

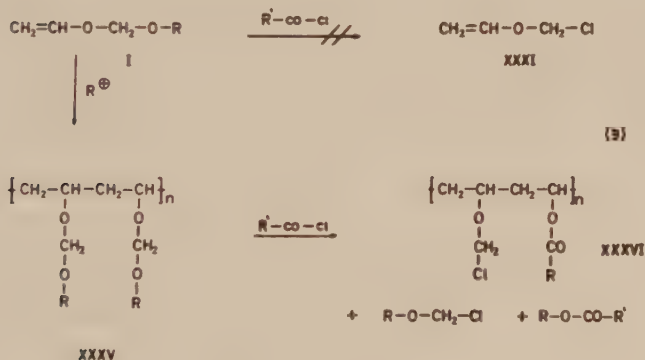
2.1.3.1. Versuche zur Darstellung von α -Chlormethylvinyl-äther

Der reaktionsfähige α -Chlormethylvinyläther ($\text{Cl-CH}_2\text{-O-CH=CH}$) (XXXI) kann als Muttersubstanz für die Reihe der Formaldehyd-O-vinylacetale (XXXII), -O-vinylmonothioacetale (XXXIII) und O-Vinylaminoäther (XXXIV) angesehen werden.



Die unter milden Bedingungen verlaufende Spaltung gesättigter Mercaptale²⁴⁾ und Acetale²⁵⁾ mit Säurechloriden führt zu Estern und α -Chlormethyläthern bzw. -thioäthern. Durch Übertragung dieser Reaktion auf die dargestellten Vinylacetale (I) wurde versucht, den reaktionsfähigen α -Chlormethylvinyläther darzustellen. Als Säurechloride wurden Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Chlorkohlensäureäthylester verwendet. Die Spaltungsversuche wurden anfangs mit molaren Mengen von z.B. Formaldehyd-O-vinyl-O'-benzylacetal (XXIII) bzw. Formaldehyd-O-vinyl-O'-isopropylacetal (XX) und Benzoylchlorid bei 60 - 130°C in Substanz durchgeführt. Hierbei konnte in keinem Fall der ungesättigte α -Chlormethyläther (XXXI) isoliert werden, obwohl der erwartete Benzoessäurebenzylester faßbar war. Die infrarot-

spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufes bei der Verwendung molarer und katalytischer Mengen von Benzoylchlorid ergab eindeutig, daß die überwiegende Primärreaktion eine Polymerisation bzw. Oligomerisierung der Monomeren ist. Die C=C-Valenzschwingungsbanden der verwendeten Vinylacetale verschwinden quantitativ aus dem Spektrum bevor Hinweise auf eine Acetalspaltung im Spektrum zu finden sind. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß der primäre Angriff eines Acylkations überwiegend an der Vinylgruppe als dem nucleophilsten Zentrum und nicht etwa am Alkylsauerstoff erfolgt.



Erst in einer Sekundärreaktion (Gl.9) tritt die erwartete Spaltung der Acetalgruppen ein. Da jetzt beide Sauerstoffatome einem elektrophilen Angriff zugänglich sind, werden sowohl niedermolekulare als auch polymere Ester bzw. α -Chlormethyläther gebildet. Gleiche Ergebnisse wurden bei der Spaltung von S-Vinylmonothioacetalen mit polymeren Säurechloriden²⁶⁾ erhalten.

Parallel mit dem Verschwinden der typischen Vinylabsorp-

tionsbanden bei $1645/1630\text{ cm}^{-1}$ treten bei den Acetalspaltungsreaktionen im IR-Spektrum zwei Carbonylbanden bei ca. 1705 cm^{-1} und 1725 cm^{-1} auf. Da unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet wurde, deuten diese Banden auf eine Hydridverschiebungsreaktion hin. Diese Reaktionsmöglichkeit wird im Abschnitt 2.3.1.5. ausführlicher diskutiert.

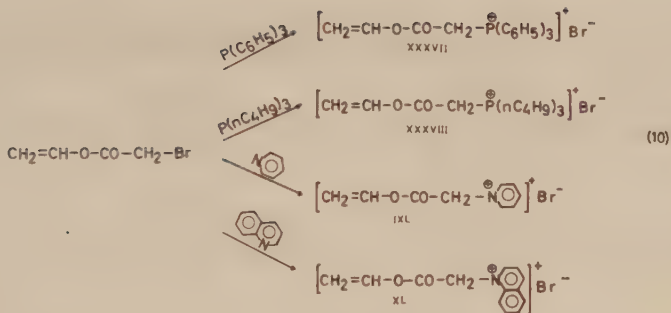
2.1.3.2. Untersuchung und Synthese von O-Vinylesteryliden

Ylide sind eine in theoretischer wie in präparativer Hinsicht interessante Verbindungsklasse. Sie wurden besonders in den letzten 10 Jahren intensiv untersucht²⁷⁾, was zur Synthese zahlreicher und äußerst verschiedenartiger Ylidtypen geführt hat. Überraschenderweise sind in der Literatur ungesättigte Ylide bisher jedoch kaum beschrieben worden²⁸⁾. Gerade diese reaktionsfähige Substanzklasse eröffnet jedoch zahlreiche Möglichkeiten zur Synthese von neuartigen Monomeren und entsprechenden makromolekularen Verbindungen.

Alkylester von α -halogenierten Carbonsäuren reagieren mit alkyl- und arylsubstituierten Phosphinen zu Phosphoniumsalzen, aus denen sich unter milden Bedingungen durch Halogen-Abspaltung glatt Ester-Ylide darstellen lassen²⁹⁾. Im Rahmen der Untersuchungen an O-Vinylestern, und zwar speziell an O-Vinylbromessigsäureester, lag es nahe, diese Umsetzung auf die ungesättigten Ausgangsverbindungen zu übertragen und die Synthese von Vinylesteryliden zu versuchen.

Darstellung von Vinylester-phosphonium und -ammoniumsalzen

O-Vinylbromessigsäureester reagiert exotherm in benzolischer Lösung mit substituierten Phosphinen und Pyridinen zu den entsprechenden Phosphonium bzw. Ammoniumsalzen (Gl.10).



Die scheinbar analog verlaufende Umsetzung des Vinylbromacetat mit Tricyclohexylphosphin führte reproduzierbar zu einer vinylgruppenfreien Verbindung, deren Struktur bisher noch nicht aufgeklärt wurde.

Die dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die IR- und NMR-spektroskopische Charakterisierung der Monomeren erfolgt in Abschnitt 2.2.

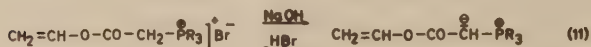
Die Umsetzung von Vinylbromacetat mit Diäthylsulfid und Dimethylsulfoxid zum Sulfonium bzw. Sulfoxoniumsalz führte nicht zum gewünschten Erfolg. Im Falle der Umsetzung mit Dimethylsulfoxid wurde Trimethylsulfoniumbromid isoliert und spektroskopisch sowie analytisch charakterisiert.

Tabelle 5 Schmelzpunkte, Ausbeuten und Löslichkeiten
der Phosphonium und Ammoniumsalze
 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{X}]^+ \text{Br}^-$

Nr.	X	Schmp. [°C]	Ausbeute [% d.Th.]	Löslichkeit	
				löslich	unlöslich
XXXVII	$\oplus \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	143-144	99	Methanol Äthanol Wasser Dioxan	Benzol
XXXVIII	$\oplus \text{P}(\text{nC}_4\text{H}_9)_3$	122-124	80,8	Methanol Äthanol Wasser heißes Benzol	Benzol
IXL	$\oplus \text{NC}_5\text{H}_5$	143-147	82,0	Methanol Äthanol Dimethyl- formamid Wasser	Benzol Dioxan
XL	$\oplus \text{NC}_9\text{H}_7$	162-163	60	Methanol Äthanol Wasser	Benzol

Darstellung der Ylide

Die Vinylesterylide sind als relativ feuchtigkeitsstabile Ylide bereits in Wasser mit Natronlauge darstellbar. Hierzu werden die in Wasser löslichen Phosphoniumsalze mit NaOH bis zum Umschlag von Phenolphthalein titriert³⁰⁾. Im Falle der Triphenylverbindung (Gl.11) schied sich das Ylid sofort als die kristalline Verbindung ab. Die n-Butylverbindung fiel als ölige analysenreine Verbindung an, Versuche zur Kristallisation waren erfolglos.



(IXL)

Tabelle 6 Ausbeuten, Schmelzpunkte und Löslichkeiten der
Vinylesterylide ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}-\text{P}(\text{R})_3$) XLI

Nr.	R	Schmp. °C	Ausbeute [% d.Th.]	Löslichkeit	
				löslich	unlöslich
XLII	C_6H_5	129-130	82,8	Dimethyl- sulfoxyd heißes Äthyl- acetat, Dioxan	Äthylacetat Benzol
XLIII	nC_4H_9	Öl	71	Benzol Tetrachlor- methan Äthanol	-

Die IR und NMR-Spektren werden vergleichend mit den entsprechenden Spektren der Salze in Abschnitt 2.2 noch diskutiert werden. Die Ylide sind im Infrarotspektrum durch eine starke Verschiebung der CO-Valenzschwingung zu kleinen Wellenzahlen charakterisiert.

HBr-Abspaltung aus den entsprechenden Ammoniumsalzen führte nicht zum Erfolg. Die Verfärbung nach rot-orange beim Eintropfen einer wässrigen Natriumhydroxyd- oder Natriumcarbonatlösung in die wässrige Lösung der Ammoniumsalze deutete auf eine Reaktion im gewünschten Sinne hin. Die ungesättigten Betaine waren jedoch nicht isolierbar. Das stimmt mit Untersuchungen von Kröhnke³¹⁾ überein, der lediglich das Benzoylbetain aber nicht die entsprechenden Esterbetaine isolieren konnte.

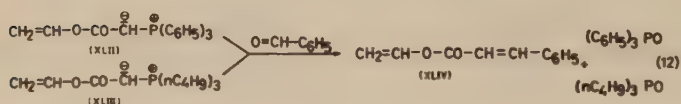
Reaktion der Vinylesterylide

Der chemische Strukturbeweis der Vinylesterylide gelang einfach auf Grund ihrer hohen Reaktionsfreudigkeit durch Anlagerung von HBr bzw. durch Umsetzung mit Aldehyden.

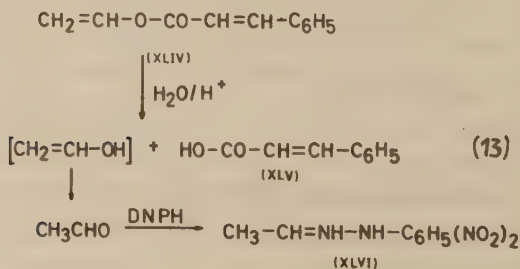
Entsprechend ihrer Bildungsreaktion (Gl.11) lassen sich die Ylide (XLI) durch Titration mit Halogenwasserstoff-

säuren wieder in ihre Ausgangssalze überführen. Die Identität der Salze wurde IR-spektroskopisch sowie durch Mischschmelzpunkt mit den Ausgangsprodukten nachgewiesen.

Die Umsetzung der monomeren Ylide mit Benzaldehyd führt im Sinne einer Wittig-Reaktion zu O-Vinylzimsäureester³⁷⁾ (XLIV) (Gl.12).



Diese Reaktion läuft für Verbindung XLII bereits bei Zimmertemperatur quantitativ ab, während für Verbindung XLIII die Wittigreaktion erst bei Temperaturen oberhalb 50° einsetzt. Die Identität der Reaktionsprodukte wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen. Durch saure Hydrolyse wurde der ungesättigte Ester in Acetaldehyd und trans-Zimtsäure XLV überführt (13).



Die trans-Zimtsäure XLV wurde IR-spektroskopisch und durch Mischschmelzpunkt mit authentischer Vergleichssubstanz identifiziert.

Der entstandene Acetaldehyd wurde als 2,4-Dinitrophenylhydrazon (XLVI) isoliert und ebenfalls spektroskopisch und durch Vergleich mit separat dargestelltem Acetaldehydhydrazon nachgewiesen. Der Nachweis für das Vorliegen von O-Vinylzimtsäureester (XLIV) kann als gleichzeitiger Beweis für die Ylid- als auch für die Vinylstruktur der Ausgangsmonomeren gewertet werden.

Im Verlauf von Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert werden sollen, wird die hohe Reaktionsfreudigkeit der ungesättigten Ylide zur Synthese von zahlreichen neuen polymerisationsfähigen Mono- und Divinylverbindungen verwendet.

2.2. Spektroskopische Charakterisierung der Vinylverbindungen

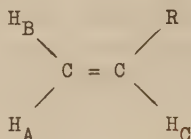
Die NMR- und IR-spektroskopischen Daten der dargestellten Monomeren sollen im folgenden Abschnitt diskutiert werden. Im Zusammenhang mit der Frage nach einer möglichen Korrelation zwischen Strukturdaten und spektroskopischen Werten interessierte besonders der Einfluß des Substituenten R auf die Methylengruppe und vor allem auf die Vinylgruppe.

2.2.1. Diskussion der NMR-Daten

Besonders in den letzten Jahren nimmt die Bedeutung der NMR-Spektroskopie zur Untersuchung mesomerer und induktiver Substituenteneffekte zu, da sie die Bestimmung relativer Elektronendichten gestattet³²⁾³³⁾. Die Messungen wurden unter Standardbedingungen im Spektrometer A60 von Varian Associates in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan

als innerer Standard^{*)} durchgeführt.

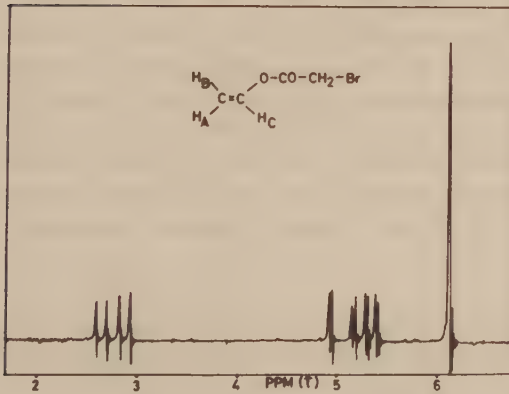
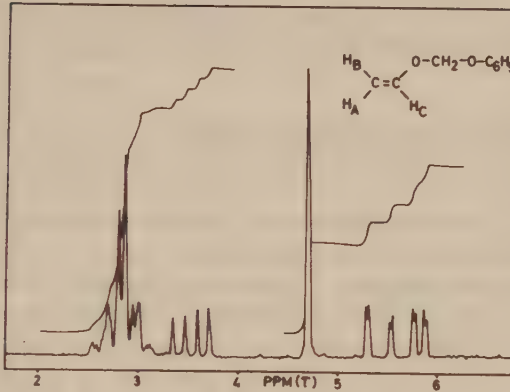
Die Kernresonanzspektroskopie von C=C- Doppelbindungssystemen ist ein interessantes, vielfach untersuchtes Gebiet; es sei besonders auf die Arbeiten von Brügel³⁴⁾ und Schaefer³⁵⁾ hingewiesen. Die Vinylgruppe CH₂=CH- stellt ein kopplungsfähiges System von drei chemisch nicht äquivalenten resonanzfähigen Kernen der Spinquantenzahl 1/2 ohne Molekülsymmetrie dar. Das Kernresonanzspektrum dieses Systems wird durch Angabe von drei chemical-shift-Frequenzen ν_A, ν_B, ν_C und von drei Kopplungskonstanten J_{AB}, J_{AC} und J_{CB} beschrieben.



Die Banden der Vinylprotonen liegen im allgemeinen zwischen $\tilde{\nu} = 3,5$ ppm und 5,5 ppm. Die Spektren der Formaldehyd-O-vinylacetale, der O-Vinylester und ihrer Derivate nähern sich dem ABX-Typ, bei dem sich die chemische Verschiebung eines Protons (H_C) wesentlich von der der beiden anderen unterscheidet. Das Signal des α -Protons (H_C) erscheint innerhalb der einzelnen Monomerengruppen nur schwach substituentenabhängig als symmetrisches Vierliniensignal für die O-Vinylester und deren Derivate zwischen 2,7 - 2,95 ppm, für die O-Vinylacetale um 3,5 ppm (Abbildung 1). Die geminalen Protonen (H_A und H_B) treten als 8 Liniensignal innerhalb der einzelnen Monomerenklassen relativ stark substituentenabhängig auf: für die O-Vinylester bei 5,57 - 4,80 ppm, für die O-Vinylacetale bei 5,94 - 5,37 ppm auf.

*) Herrn Dr.F.Bär und Herrn Sauer möchte ich für die Aufnahmen der NMR-Spektren im Institut für Organische Chemie der Universität Marburg danken.

Abbildung 1 und 1a. Kernresonanzspektren von Formaldehyd-
O-vinyl-O'-phenylacetal und Bromessig-
säurevinylester



Die Differenz der chemischen Verschiebung $\tau_{H_B} - \tau_{H_C}$ hat sich innerhalb einer Verbindungsklasse als charakteristisch für die Monomeren erwiesen. Sie soll daher im folgenden zusammen mit den chemischen Verschiebungen, der Summe der Kopplungskonstanten ($\Sigma J = J_{gem} + J_{cis} + J_{trans}$) und dem Brügel-schen α -Wert^{*)}³⁴⁾ zur Beurteilung des Substituenteneinflusses mit herangezogen werden (Tabelle 7 - 10)

2.2.1.1. NMR-spektroskopische Untersuchung von O-Vinylestern

Tabelle 7 Kernresonanzmagnetische Charakterisierung von substituierten O-Vinylestern.

(60 MHz-Spektrum, in Tetrachlorkohlenstoff, Tetramethylsilan als innerer Standard).



R	τ_{CH_2}	τ_{H_A}	τ_{H_B}	τ_{H_C}	$\tau_{H_B} - \tau_{H_C}$	α	δ^* (+)	ΣJ (cps)
			[in	ppm]				
CH ₂ -CH ₃	7,65	5,54	5,23	2,73	2,50	0,093	-0,100	21,4
CH ₂ -H	7,95	5,52	5,22	2,75	2,47	0,094	+0,000	21,9
CH ₂ -C ₆ H ₅	6,47	5,57	5,23	2,76	2,47	0,094	+0,215	21,9
CH ₂ -Br	6,13	5,36	5,07	2,78	2,29	0,101	+1,000	21,9
CH ₂ -Cl	5,82	5,29	4,98	2,63	2,35	0,101	+1,050	22,1
-CH ₂ -F	5,11	5,34	5,08	2,73	2,35	0,099	+1,100	22,2
CH-Cl ₂	3,87	5,24	4,91	2,76	2,15	0,106	+1,940	22,1
CCl ₃	-	5,13	4,80	2,76	2,04	0,111	+2,65	22,2

*) $\alpha = \frac{J_{BC}}{J_{B-C}}$ Der Wert ist ein von W.Brügel empirisch er-mittelter Wert zur Charakterisierung von Vinylsystemen. Negativierte Doppelbindungen zeichnen sich durch niedrige, positive Doppelbindungen durch hohe α -Werte aus. Als Beispiel seien angeführt (40 MHz-Spektrum):

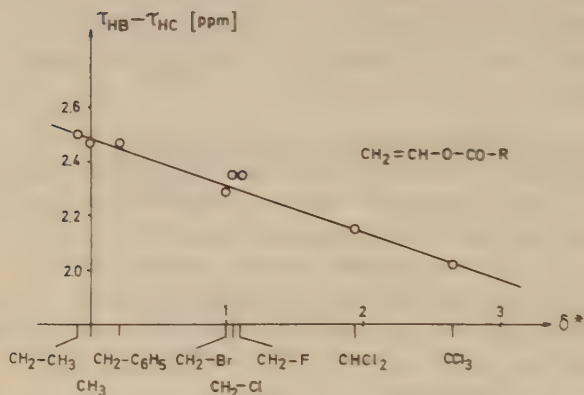


+) δ^* Taftsche Polaritätskonstante. Sie wurde zum Vergleich mit der $\tau_{H_B} - \tau_{H_C}$ -Differenz in die Tabelle mit aufgenommen.

Vergleicht man als erstes die $\tilde{\nu}_{\text{CH}_2}$ -Werte der CH_2 -Gruppe, so zeigt sich, daß, wie erwartet, der Substituenteneinfluß erfaßbar ist. So sinkt z.B. beim Übergang von der Alkylverbindung zu den halogenierten Vertretern (Br, Cl, F) der $\tilde{\nu}_{\text{CH}_2}$ -Wert von 7,95 ppm über 6,13, 5,82 auf 5,11 ppm ab. Dies entspricht den Einflüssen, die auf Grund der unterschiedlichen induktiven Effekte dieser Substituenten zu erwarten waren.

Kritischer war die Frage nach einem Substituenteneinfluß auf die Vinylgruppe, da hierbei der Substituent nicht mehr direkt mit der zu untersuchenden Gruppe verbunden ist. Wie bereits erwähnt, sind die chemischen Verschiebungen des H_C -Signals für eine Substanzklasse relativ lagekonstant. Sie liegen im vorliegenden Fall bei $\tilde{\nu}$ -Werten von ca. 2,74 ppm. Demgegenüber zeigen die beiden geminalen Protonen eine starke Abhängigkeit. Der Einfluß des Substituenten läßt sich besonders klar an der Differenz $\tilde{\nu}_{\text{H}_\text{B}} - \tilde{\nu}_{\text{H}_\text{C}}$ zeigen, die von 2,47 ppm für $\text{R}=\text{CH}_3$ auf 2,04 ppm für $\text{R}=\text{CCl}_3$ konstant abfällt; dementsprechend steigt der α -Wert von 0,094 auf 0,111 an. Dieses Ergebnis läßt sich durch den induktiven Effekt der Substituenten erklären, der über die Konjugation mit der O-CO-Gruppe die Elektronenverteilung der Vinylgruppe beeinflußt. Mit zunehmendem Elektronensog der Substituenten (R) muß man eine kleinere Abschirmung der geminalen Protonen erwarten. Dem entspricht eine Abnahme der Differenz $\tilde{\nu}_{\text{H}_\text{B}} - \tilde{\nu}_{\text{H}_\text{C}}$ bzw. das Anwachsen des α -Wertes mit steigendem -I-Effekt der Substituenten. Hiermit stimmen die aus der Literatur entnommenen Taftschen σ^* -Werte³⁶⁾ (siehe Tabelle 7, Spalte 8) der Substituenten überein, die von dem Vergleichswert für die Methylgruppe (0,000) auf +2,65 für die stark elektronenziehende CCl_3 -Gruppe ansteigen. Diese Ergebnisse lassen sich auch anschaulich demonstrieren, wenn man die Taftwerte σ^* gegen die Differenz $\tilde{\nu}_{\text{H}_\text{B}} - \tilde{\nu}_{\text{H}_\text{C}}$ aufträgt. Hierbei ergibt sich entsprechend unserer Diskussion eine lineare Abhängigkeit der Werte.

Abbildung 2 Auftragung der Differenz $\tau_{\text{HB}} - \tau_{\text{HC}}$ gegen die polaren Substitutionskonstanten

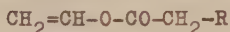


Es kann mit diesem Beispiel gezeigt werden, daß auch für die Vinylgruppe eine definierte Korrelation ihrer NMR-Daten mit den Taftschen σ^* -Werten möglich ist.

Die Summe ΣJ ca. 22,0 für die O-Vinylester ist innerhalb der Fehlergrenze konstant. Der Wert stimmt mit dem Wert ΣJ für die noch zu beschreibenden O-Vinylesterderivate und O-Vinylacetale überein. Dies entspricht den Untersuchungen von Schaefer³⁵⁾ und Castellano³⁸⁾, die zeigen konnten, daß die Summen der Kopplungskonstanten der Vinylprotonen für die verschiedensten ungesättigten Systeme lediglich von der Elektronegativität des Atoms in α -Stellung zur Vinylgruppe abhängen.

2.2.1.2. NMR-spektroskopische Untersuchung von O-Vinyl-
esteroniums Salzen und O-Vinylesteryliden

Tabelle 8 Kernresonanzmagnetische Charakterisierung von
Esteroniums Salzen und Esteryliden*)
(60 MHz-Spektrum, Tetramethylsilan als innerer
Standard)

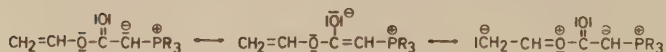


R	Lösungs- mittel	τ_{CH_2}	τ_{H_A}	τ_{H_B}	τ_{H_C}	$\tau_{\text{H}_B}-\tau_{\text{H}_C}$	ΣJ	α
[in ppm]								
$-\text{P}^+(\text{nC}_4\text{H}_9)_3 \text{Br}^-$	deut.Me- thanol	5,41	5,23	4,95	2,71	2,24	22,5	0,104
$-\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{Br}^-$	deut.Me- thanol	5,46	5,40	5,19	2,95	2,24	22,5	0,101
 Br^-	deut.Di- methyl- sulfoxid	4,04	5,16	4,95	2,74	2,21	22,0	0,103
 Br^-	deut.Di- methyl- sulfoxid	3,56	5,17	4,95	2,85	2,21	22,3	0,105
$-\text{CH}^+-\text{P}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	CCl_4	-	6,05	5,69	2,70	2,99	21,0	0,084

*) Trotz Variation des Lösungsmittels konnte für das Triphenyl-
phosphoniumylid kein diskutables NMR-Spektrum erhalten werden.
Die Verbindung wird z.Zt. noch in Zusammenarbeit mit Herrn
Prof. Bestmann Erlangen NMR-spektroskopisch untersucht.

Ebenso wie bei den O-Vinylestern lassen sich auch für die Oniumsalze und das P-Ylid deutliche Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen aufzeigen. Für die Vinylesteroniumsalze werden durch den relativ starken -I-Effekt der Phosphonium- und Ammoniumgruppierung die geminalen Protonen relativ wenig abgeschirmt. Die $\tau_{\text{H}_B} - \tau_{\text{H}_C}$ -Differenz liegt für alle 4 Monomere relativ konstant bei ca. 2,22 ppm. Demgegenüber steht ein $\tau_{\text{H}_B} - \tau_{\text{H}_C}$ -Wert des Ylids mit 2,99 ppm. Er deutet auf relativ stark abgeschirmte geminale Protonen hin, was in der Einbeziehung der Ylidstruktur in das Resonanzsystem der -O-CO-Gruppe begründet ist. (Vgl. Lage der Carbonylfrequenz im IR-Spektrum Tabelle 12).

Die Ylidgruppe ist konjugativ mit der Vinylgruppe verbunden und wirkt in diesem Fall als +M-Substituent.



Die NMR-Daten der Vinylgruppe für die vorliegenden O-Vinylesterderivate ordnen sich zwanglos in die bisherigen Überlegungen über die Beeinflussung der Elektronendichte des C=C-Doppelbindungssystems der Vinylester ein. Dies wird besonders deutlich, wenn man in Tabelle 7 noch einmal $\tau_{\text{H}_B} - \tau_{\text{H}_C}$ -Werte und α -Werte einiger charakteristischer Vertreter vergleicht.

Tabelle 9 $\tau_{\text{HB}}-\tau_{\text{HC}}$ -Werte und α -Werte einiger O-Vinylester-
derivate $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$

R	$\tau_{\text{HB}}-\tau_{\text{HC}}$ [ppm]	α
$-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3 \text{ } ^+\text{Br}^-$	2,24	0,104
$-\text{CH}_2-\text{Cl}$	2,35	0,101
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,50	0,093
$-\text{CH}-\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	2,99	0,084

2.2.1.3. NMR-Spektroskopische Untersuchung der O-Vinyl-
acetale

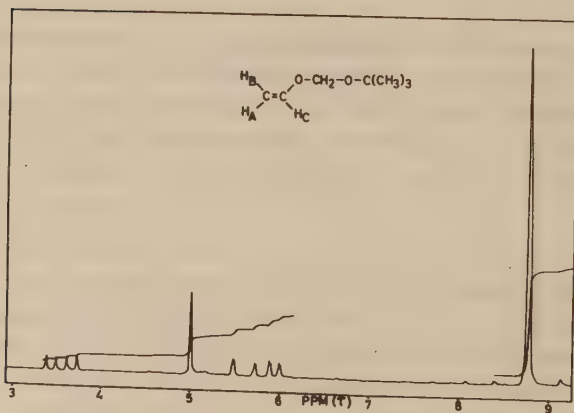
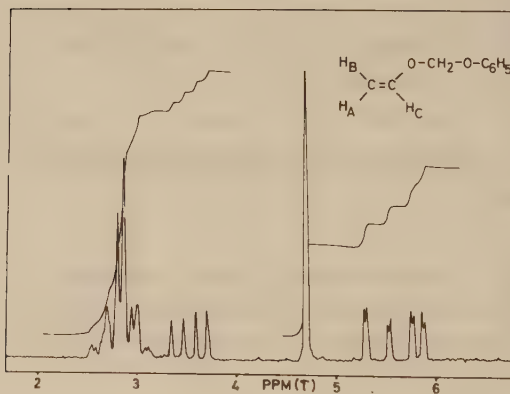
Tabelle 10 Kernresonanzspektroskopische Charakterisierung
von Formaldehyd-O-vinylacetalen
(60 MHz-Spektrum, in Tetrachlorkohlenstoff,
Tetramethylsilan als innerer Standard).
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$

R	τ_{CH_2}	τ_{HC}	τ_{HB} [in ppm]	τ_{HC}	$\tau_{\text{HB}}-\tau_{\text{HC}}$	ΣJ	α
iso-C ₃ H ₇	4,87	5,81	5,48	3,56	1,72	23,1	0,123
t.-C ₄ H ₉	5,00	5,94	5,61	3,54	2,07	22,3	0,118
-C ₆ H ₅	4,70	5,84	5,43	3,54	1,89	23,0	0,126
-CH ₂ -C ₆ H ₅	5,12	5,88	5,37	3,53	1,84	22,3	0,123

Die Lage der CH₂-Banden für die phenyl- und aliphatisch-substituierten Monomeren entspricht - mit Ausnahme der Benzylverbindung - den auf Grund induktiver Beeinflussung zu erwartenden Werten. Die Phenylverbindung, bei der durch die O-C₆H₅-Gruppe der stärkste -I-Effekt auf die O-CH₂-Gruppe ausgeübt wird, zeigt ein CH₂-Gruppen-Signal bei

4,70 ppm. Im Vergleich dazu liegt für die t.-Butylverbindung mit geringerer Abschirmung an der CH_2 -Gruppe das Signal bei 5,00 ppm.

Abbildung 3 und 3a Kernresonanzspektren von Formaldehyd-O-vinyl-O'-phenyl u. -O'-tert.butyl-acetal



Wie die Tabelle und Abbildung zeigen, ist die Beeinflussbarkeit der Lage der Vinylprotonen durch die Substituenten R für die Vinylacetale im Vergleich zu den Vinylestern (Tabelle 7) relativ gering. Lediglich die Differenz zwischen einem aliphatischen und aromatischen Substituenten ist noch diskutabel. Dies läßt sich durch einen Vergleich der NMR-Spektren der O-Phenyl- mit der O-tert. Butylverbindung in Abbildung 3 anschaulich demonstrieren. Durch den starken -I-Effekt der O-Phenylgruppe wird der +M-Effekt des O-Vinylsauerstoffs abgeschwächt, was die geringe Abschirmung der geminalen Protonen bedingt.

$$\tau_{H_B} - \tau_{H_C_{tert. Butyl}} = 2,07 \quad \tau_{H_B} - \tau_{H_C_{Phenyl}} = 1,89$$

Mit diesen Ergebnissen stimmen Versuche zur radikalischen Polymerisation überein, während die Phenylverbindung radikalisch polymerisiert, sind die aliphatischen Derivate nur kationisch inititierbar. Die zwischen zwei Sauerstoffen stehende CH₂-Gruppe entkoppelt das System und schwächt induktive Effekte sehr stark ab. Die O-CO-Gruppe der Ester dagegen gestattet auf Grund konjugativer Wechselwirkung eine direktere und damit eine stärkere Beeinflussung des Substituenten entlang des Moleküls.

2.2.2. Diskussion der IR-Daten

Zur Diskussion der IR-Daten der Monomeren wurden die C=O- und C=C- Valenzschwingungen, sowie die "out of plane"- und "in plane" Deformationsschwingungen herangezogen.

Die Valenzschwingungsabsorptionen von C=C-Doppelbindungen liegen normalerweise zwischen 1600 - 1650 cm⁻¹. Sie gelten als günstig für Strukturuntersuchungen, da ihre Frequenzen und Intensitäten in charakteristischer Weise von den Substituenten abhängig sind³⁹⁾⁴⁰⁾⁴¹⁾.

Die Tabellen 11 und 12 geben die gemessenen Schwingungs-

frequenzen der untersuchten Ester und deren Derivate wieder. Die IR-Werte der Acetale sind im Experimentellen Teil, Abschnitt 3.2., wiedergegeben.

Tabelle 11 IR-Werte der O-Vinylester in cm^{-1} und Taftscher σ^* -Wert als Vergleichsparameter
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$

R	$\nu \text{ C}=\text{O}$	$\nu \text{ C}=\text{C}$	Deformations-Schwingung			σ^*
			out of plane -CH=C	=CH ₂	in plane -CH=C	
CH_2-CH_3	1764	1653	1011	874,1	1297	-0,100
CH_3	1764	1653	977,5	875,7	1299	0,000
$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	1753	1647	989,1	877,2	1302	+0,215
CH_2-Br	1761	1650	992,1	884,2	1269	+1,000
CH_2-Cl	1773/1757	1647	983,3	885,0	1252	+1,050
CH_2-F	1786/1761	1650	988,1	886,5	1272	+1,100
CHCl_2	1779/1764	1653	986,2	886,5	1267	+1,940
CCl_3	1773	1650	998,0	890,5	1302	+2,65

Tabelle 12 IR-Werte der O-Vinylesterphosphonium, -ammoniumsalze und Vinylesteryliden in cm^{-1}
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$

R		$\nu \text{ C}=\text{O}$	$\nu \text{ C}=\text{C}$
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \\ \text{CH}-\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \\ \text{CH}_2-\text{P}^+(\text{nC}_4\text{H}_9)_3 \\ \text{CH}-\text{P}^+(\text{nC}_4\text{H}_9)_3 \end{array} \right]^+ \text{Br}^-$		1733	1647
		1637	1647
		1751	1656
		1595	1661
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \\ \text{CH}_2-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{array} \right]^+ \text{Br}^-$		1770	1642
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \\ \text{CH}_2-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{array} \right]^+ \text{Br}^-$		1773	1650

Die IR-Daten der in Tabelle 11 aufgeführten Vinylester zeigen im Gegensatz zu den NMR-Daten keine klare Abhängigkeit vom Substituenten R. Die ν -C=C-Schwingung schwankt nur um 3 cm^{-1} um einen Mittelwert von 1650 cm^{-1} .

Die Carbonylschwingungsfrequenz der Vinylester variiert dagegen zwischen 1764 cm^{-1} für die Methylverbindung und 1786 cm^{-1} für die Fluormethylverbindung. Diese Abhängigkeit vom Substituenten entspricht den Ergebnissen, die von Bellamy und Williams⁵²⁾ für gesättigte Carbonsäureester und von Corey⁵³⁾ für Ketone gefunden wurden. Die IR-Werte für die Carbonylschwingung lassen sich mit den Taftschen σ^* -Werten vergleichen.

Die erwartete klare Substituentenabhängigkeit der Carbonylfrequenz beim Übergang vom Phosphoniumsalz $\nu_{\text{CO}} = 1733\text{ cm}^{-1}$ zum Ylid $\nu_{\text{CO}} = 1637\text{ cm}^{-1}$ zeigen die Meßergebnisse in Tabelle 12. Die starke Verschiebung der Carbonylfrequenzen in den Yliden entspricht der möglichen Ausbildung von Betainstrukturen.



Diese Ergebnisse stimmen mit Untersuchungen von Wittig⁴²⁾ und Bestmann⁴³⁾ überein, die erstmals extreme Carbonylverschiebungen für Acylylide beschrieben haben.

2.3. Polymerisation der Monomeren

2.3.1. Polymerisation der O-Vinylacetale

2.3.1.1. Radikalische Homopolymerisation

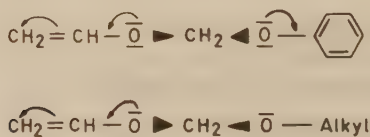
Die Reaktionsfähigkeit von Vinylverbindungen bei radikalisch gestarteten Polymerisationsreaktionen hängt im wesentlichen von drei Faktoren ab: 1. der Polarität der Doppelbindung, 2. der Stabilität der entstehenden Radikale und 3. - wenn auch in geringem Maße - von der sterischen

Herrn Dr. Ebel und Herrn Roß danke ich für die Aufnahme der gespreizten Spektren im Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie. Die Spektren wurden mit dem Spektrometer 221 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen.

Hinderung im Übergangszustand.

In Analogie zu den Vinyläthern⁴⁴⁾ bewirkt der O-Vinylsauerstoff der ungesättigten Acetale durch einen überwiegenden +M-Effekt eine starke Polarisierung der Doppelbindung, so daß eine homolytische Spaltung der π -Bindungen erschwert wird. Hierfür spricht auch die hohe Abschirmung der geminalen Vinylprotonen im NMR-Spektrum, die sich in den niedrigen α -Werten der Vinylacetale zeigt (vgl. Abschnitt 2.2.1.3 Tabelle 9). Eine Stabilisierung der wachsenden Polymerradikale durch den Sauerstoff ist nicht möglich, daher war nur eine geringe Neigung zur radikalischen Polymerisation zu erwarten.

Die Monomeren wurden unter Sauerstoffausschluß bei 60°C in Substanz mit Azo-iso-buttersäuredinitril initiiert. Bei den aliphatisch substituierten Vinylacetalen (I) (Tabelle 3) waren auch nach 50 Stunden keine Polymeren ausfällbar. Im Gegensatz dazu polymerisiert die Phenylverbindung (IX) (Tabelle 3) innerhalb dieser Zeit bis zu 24% Umsatz. Diese Differenz in der Reaktionsfähigkeit der Formaldehyd-O-vinylacetale gegenüber Radikalen kann auf den Einfluß der -O-R-Gruppe zurückgeführt werden.



(schematisch)

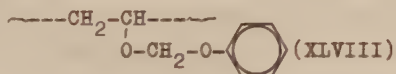
Im Falle der Phenylverbindung wird durch die Mesomerie mit dem Phenylkern der -I-Effekt der -O-R-Gruppe verstärkt. Dies führt zu einer geringeren Polarisierung der Vinyl-doppelbindung und begünstigt damit im Vergleich zu den

O-Alkylverbindungen jede Radikalreaktion der Doppelbindung. Diese unterschiedliche Polarisierung der Vinylgruppe kann auch NMR-spektroskopisch durch die verschiedene Abschirmung der Vinylprotonen nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 2.2.1.3.). Mit diesen radikalisch initiierten Polymerisationsversuchen der O-Vinylacetale stimmt die Tatsache überein, daß Vinylaryläther der radikalischen Polymerisation eher zugänglich sind, als die entsprechenden aliphatischen Vertreter⁴⁵⁾. Außerdem konnte W. Reppe⁴⁶⁾ zeigen, daß partiell fluorierte Vinylalkyläther (XLVII) mit peroxidischen Initiatoren z.T. sehr rasch in feste kautschukartige Polymere überführt werden können.

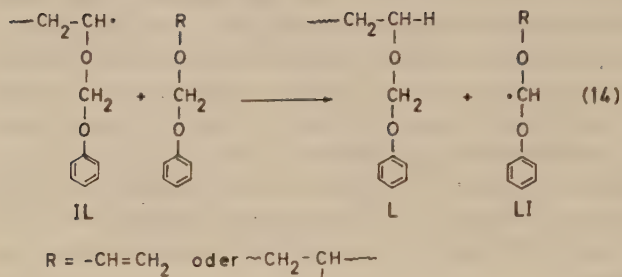


2.3.1.2. Bestimmung der Übertragungskonstanten von Formaldehyd-O-äthyl-O'-phenylacetal

Die Viskositätszahl von Poly-O-vinyl-O'-phenylacetal (XLVIII) ist mit



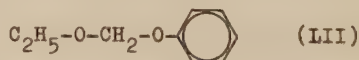
einem Wert von 0,047 auffallend niedrig und weist auf ein niedriges Molekulargewicht des Polymeren hin. Neben einer erhöhten Abbruchsreaktion der Polymerradikale mit dem Initiator kann dies besonders durch eine Übertragungsreaktion zwischen dem wachsenden Radikal und der reaktionsfähigen CH₂-Gruppe als Kettenüberträger erklärt werden (Gl.14).



Das Polymerradikal (IL) wird frühzeitig unter Bildung einer inaktiven Polymerkette (L) und eines neuen Radikals (LI) abgebrochen, das dann die Reaktionskette weiterführt. Je höher die Reaktionsfähigkeit des Kettenüberträgers ist, um so rascher erfolgt der Polymerkettenabbruch. Das Ausmaß einer solchen Übertragungsreaktion wird quantitativ durch die Übertragungskonstante $K_{\text{ü}}$ beschrieben, die dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Übertragungsreaktion $k_{\text{ü}}$ zur Wachstumsreaktion k_{w} entspricht⁴⁷⁾⁴⁸⁾.

$$K_{\text{ü}} = \frac{k_{\text{ü}}}{k_{\text{w}}}$$

Um eine quantitative Aussage über die Reaktivität der Methylengruppe von Acetalen mit Radikalen zu erhalten, wurde die Übertragungskonstante von Formaldehyd-O-äthyl-O'-phenylacetal (LII) als gesättigte Modellverbindung für das vorliegende Monomere bestimmt.



Hierzu wurde Styrol mit verschiedenen Konzentrationen des gesättigten Acetals bei 70°C polymerisiert. Aus den Mole-

kulargewichten der einzelnen Polystyrolansätze wurde mit Hilfe der Gleichung von Mayo (siehe Abschnitt 3.1.7. exp. Teil) die Übertragungskonstante K_u berechnet.

$$K_u = 10,7 \cdot 10^{-4}$$

Beim Vergleich der gefundenen Übertragungskonstanten mit den in Tabelle 13 aufgeführten Werten bekannter Lösungsmittel, kommt die hohe Radikalaktivität der $-O-CH_2-O-$ Gruppe zum Ausdruck und erklärt damit die niedrigen Molekulargewichte des Poly-O-vinylacetals.

Tabelle 13 Übertragungskonstanten einiger Kettenüberträger in Styrol bei 60°C ⁴⁹⁾

Überträger	K_u
Benzol	$0,18 \cdot 10^{-5}$
Äthylbenzol	$6,7 \cdot 10^{-5}$
Triphenylmethan	$35 \cdot 10^{-5}$
Tetrachlorkohlenstoff	$900 \cdot 10^{-5}$
Formaldehyd-O-äthyl-O'-phenylacetal	$107 \cdot 10^{-5}$

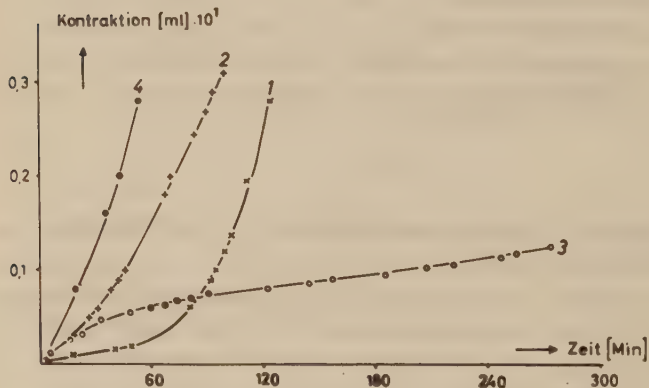
2.3.1.3. Radikalische Copolymerisation mit Maleinsäureanhydrid

Obwohl die radikalisch initiierte Homopolymerisation von Vinylacetalen nur sehr schlecht verläuft, ist damit keine endgültige Aussage über das Verhalten der Doppelbindung gegenüber Radikalen möglich. Es gibt eine Reihe von Monomeren, die radikalisch keine bzw. nur sehr schlecht Homopolymerisate bilden, z.B. Maleinsäureanhydrid⁵⁰⁾⁵¹⁾, Stilben⁵⁰⁾⁵¹⁾ und Vinyläther⁵⁴⁾, jedoch sehr gut copolymerisieren. In diesem Zusammenhang war es interessant, das

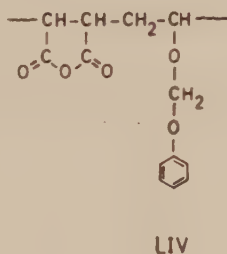
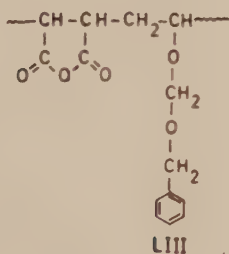
Copolymerisationsverhalten der vorliegenden O-Vinylacetale z.B. mit Maleinsäureanhydrid zu untersuchen. Die Copolymerisation etwa äquimolarer Mengen von Maleinsäureanhydrid und verschiedener O-Vinylacetale wurde in ca. 50%iger Toluollösung mit 0,10 - 0,15% AIBN bei 50°-60°C initiiert. Als Vergleichsansatz wurde eine Copolymerisation mit Vinylisobutyläther und Maleinsäureanhydrid unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse der dilatometrischen Messung werden in Abbildung 4 zusammengefaßt.

Abbildung 4 Dilatometrisch gemessene Kontraktions-Zeit-Kurven der Copolymerisation von O-Vinylacetalen und Maleinsäureanhydrid

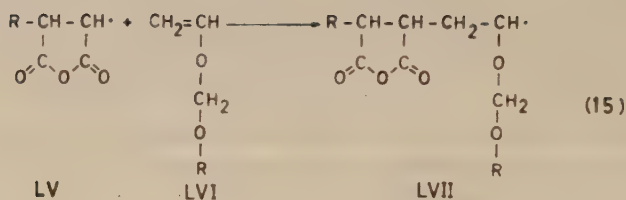
- | | | |
|---------|---------------------------------------|---------------|
| Kurve 1 | Formaldehyd-O-vinyl-O'-phenylacetal | |
| Kurve 2 | Formaldehyd-O-vinyl-O'-benzylacetal | +Maleinsäure- |
| Kurve 3 | Vinylisobutyläther | anhydrid |
| Kurve 4 | Acetaldehyd-O-vinyl-O'-isobutylacetal | |



Im Vergleich zu der extrem langsam verlaufenden Homopolymerisation von Formaldehyd-O-vinyl-O'-phenylacetal (IX), die zeitlich im Dilatometer nicht verfolgbare war, ergeben sich aus den Zeit-Kontraktionskurven in Abbildung 4 für die Copolymerisation hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten. Analytisch wurde außerdem nachgewiesen, daß die Zusammensetzung der Copolymerisate annähernd einem Monomerenverhältnis von 1:1 entspricht. (LII, LIV).



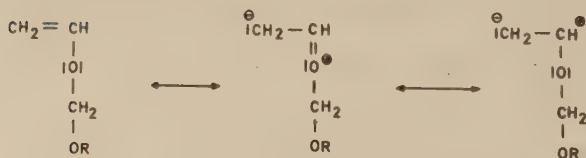
Die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit der Ansätze sowie der wahrscheinlich alternierende Aufbau der Copolymerisate kann dadurch erklärt werden, daß z.B. im Falle eines Maleinsäureradikals (LV) durch den Elektronenacceptoreffekt der Carbonylgruppe nach Price⁵⁵⁾ ein sog. "positives Radikal" vorliegt, und dementsprechend werden O-Vinylacetale (LVI) rasch angelagert. Umgekehrt wird das so entstandene "negative Acetalradikal" (LVII) eine elektronenarme Vinylgruppe, wie sie im Maleinsäureanhydrid vorliegt, bevorzugt addieren (15).



Die dargestellten Copolymerisate sind im Gegensatz zu den Homopolymeren feste farblose Substanzen. Sie sind in THF und DMF löslich und konnten durch Ausfällen aus Methanol, Benzol oder Heptan gereinigt werden. Über intramolekulare Reaktionen der benachbarten Anhydrid- und Acetalgruppen im Copolymerisat unter Bildung eines Lacton-Ester-Copolymerisats soll im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter berichtet werden⁵⁶⁾.

2.3.1.4. Ionische Polymerisation

O-Vinylacetale können als substituierte Vinyläther⁵⁷⁾ aufgefaßt werden und sollten dementsprechend kationisch leicht polymerisieren.



Durch den induktiven Effekt der O-Alkylgruppe der Vinylacetale war lediglich ein geringer abschwächender Einfluß auf die Polymerisation mit kationischen Initiatoren zu erwarten.

Die qualitativen Polymerisationsversuche der Monomeren wurden unter Standardbedingungen mit BF_3 -Ätherat als Initiator durchgeführt⁵⁸⁾. (Tabelle 14).

Tabelle 14 Kationische Polymerisation von O-Vinylacetalen (I) mit BF_3 -Ätherat; Polymerisationsbedingungen: 1 ml Monomeres, 40 ml Toluol, 0,05 ml BF_3 -Ätherat; Polymerisationstemperatur: -78°C ; Polymerisationsdauer: 32 Stdn.

Ansatz	R'	R	Ausbeute	Eigenschaften	$[\eta] \cdot 10^2$ [100 ml/g]
1	H	iso- C_3H_7	Spuren	-	-
2	H	tert- C_4H_9	Spuren	-	-
3	H	$-\text{C}_6\text{H}_5$	0,4 g	farblos, zäh	4,3
4	H	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	0,05 g	farblos, zäh	3,4
5	CH_3	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Spuren	-	-
6	CH_3	iso- C_4H_9	Spuren	-	-

Aus Tabelle 14 geht hervor, daß lediglich im Falle von Formaldehyd-O-vinyl-O'-phenylacetal und Formaldehyd-O-vinyl-O'-benzylacetal wägbare Polymerausbeuten erhalten wurden. Um den für ionische Polymerisation oft entscheidenden Einfluß des Reaktionsmediums sowie weiterer Initiatorsysteme⁵⁹⁾ zu untersuchen, wurde Formaldehyd-O-vinyl-O'-benzylacetal (XXIII) unter verschiedenen Bedingungen mit BF_3 -Ätherat, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, TiCl_4 sowie mit Ziegler-Natta-Systemen polymerisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 und 16 zusammengefaßt.

Tabelle 15 Polymerisation von Formaldehyd-O-vinyl-O'-benzylacetal in verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Initiatoren.

Polymerisationsbedingungen: 0,9 g Monomeres, -78°C

Ansatz	Lösungsmittel		Initiator		Polym.-Zeit [Std.]	Ausb. [g]
	Art	Menge [ml]	Art	Menge		
7	Toluol	10	BF ₃ -Ätherat	0,05 ml	63	0,6
8	Toluol	10*)	BF ₃ -Ätherat	0,05 ml	63	0,5
9	Toluol	5	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂	0,0415 g	43	0,1
10	Toluol	5	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂	0,0636 g	43	0,05
11	Toluol	5	TiCl ₄	0,0778 g	43	0,15
12	THF	5	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂	0,0568 g	43	0,05
13	Heptan	15	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂	0,2120 g	65	0,4
14	Heptan	15	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	0,1961 g	65	0,3
15	Heptan	15	TiCl ₄	0,2054 g	65	0,1
16	Heptan	15	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂	0,3463 g	65	0,05

*) Bei diesem Versuch wurde Toluol mit seinem normalen Feuchtigkeitsgehalt verwendet. In allen anderen Fällen waren die Lösungsmittel über K/Na-Legierung und Benzophenon getrocknet.

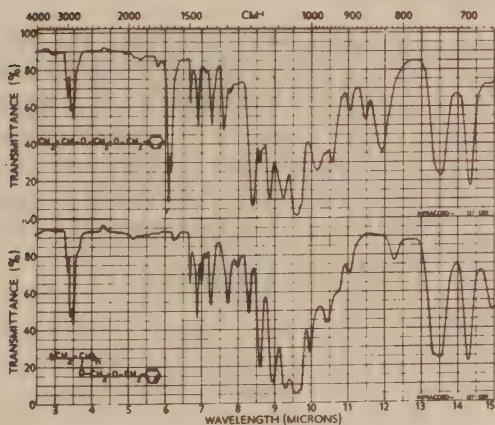
Tabelle 16 Polymerisationen von CH₂=CH-O-CH₂-O-R mit ZIEGLER-NATTA-Systemen.
Polymerisationsbedingungen: 1,8 g Monomeres, 15 ml Lösungsmittel, -78°C

Ansatz	R	Lösungsmittel	Initiatorsystem	Polym.-Zeit [Std.]	Ausb. [g]
17	-CH ₂ -C ₆ H ₅	Toluol	0,4 ml Al(C ₂ H ₅) ₃ 0,24 ml TiCl ₄	20	-
18	-C ₆ H ₅	Toluol		20	0,4
19	-CH ₂ -C ₆ H ₅	Toluol		20	-
20	-CH ₂ -C ₆ H ₅	Heptan		22	0,35
21	-CH ₂ -C ₆ H ₅	Heptan	0,4 ml Al(i-C ₄ H ₉) ₃ 0,25 ml TiCl ₄ 0,0842 g Al(C ₂ H ₅) ₃	22	0,4
22	-CH ₂ -C ₆ H ₅	Heptan		22	0,2
23	-CH ₂ -C ₆ H ₅	Heptan		64	0,09

Die Versuche zeigten, daß weder durch Variation des Lösungsmittels noch der Initiatoren eine Steigerung der Polymerausbeuten erreichbar war. Taktische Polymere konnten nicht isoliert werden. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen wurden im Falle des Vinylisobutyläthers, der als Vergleichssubstanz mitgemessen wurde, Ausbeuten von 90 - 100% mit teilweise hohen stereospezifischen Anteilen erhalten.

Abbildung 5 gibt das IR-Spektrum des kationisch dargestellten Poly-O-vinyl-O'-benzylacetals im Vergleich zu dem entsprechenden Monomeren wieder. Auch für die übrigen Vinylacetale ist besonders die bei ca. 1640 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} als Doppelbande auftretende C=C-Valenzschwingung charakteristisch.

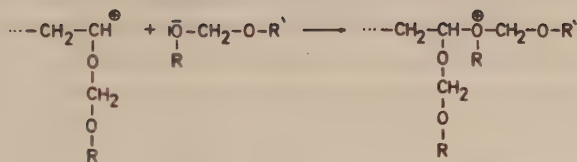
Abbildung 5 IR-Spektren von a) Formaldehyd-O-vinyl-O'-benzylacetal und b) Poly-O-vinyl-O-benzylformaldehydacetal (als Film gemessen).



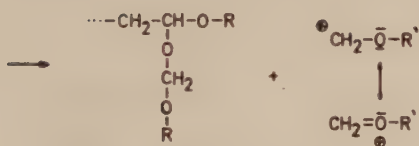
Durch Viskosiäts- und Molekulargewichtsbestimmungen einzelner Proben (siehe exp. Teil, Tabelle 27) konnte gezeigt werden, daß es sich lediglich um oligomere Produkte handelt.

Es darf hieraus jedoch nicht auf die ionische Polymerisationstendenz der O-Vinylacetale geschlossen werden. Bereits die Acetalspaltungsversuche in Abschnitt 2.1.3.1. weisen darauf hin, daß die niedrigen Polymerisationsausbeuten nicht durch eine geringe Reaktionsfähigkeit der vorliegenden Doppelbindung gegenüber elektrophilen Angriffen erklärt werden können. Sie sind vielmehr dadurch bedingt, daß Oligomere mit sehr niedrigen Polymerisationsgraden, z.B. Dimere und Trimere entstehen, die bei normaler Aufarbeitung nicht erfaßt werden. Zum Beweis wurden eine Reihe kationisch initiierteter Polymerisationen der Vinylacetale IR-spektroskopisch verfolgt. Hierbei ergab sich, daß die C=C-Valenzschwingungsfrequenzen der Vinylgruppen auch bei -78°C bereits nach wenigen Minuten quantitativ verschwinden. Weitere Veränderungen im Spektrum waren dabei nicht erkennbar. Der primäre Angriff eines Kations erfolgt also überwiegend an der Vinylgruppe als dem nucleophilsten Zentrum.

Die Ursache für die niedrigen Molekulargewichte der Reaktionsprodukte ist allerdings in der ebenfalls erheblichen Reaktionsfähigkeit der O-CH₂-O-Gruppe gegenüber elektrophilen Angriffen zu sehen. Eine rasch verlaufende Übertragungsreaktion zwischen Acetalgruppen der Polymeren und den wachsenden resonanzstabilisierten Polymerkationen führt über eine intermediäre Oxoniumsalzbildung (LVIII) zum Abbruch der Polymerketten.

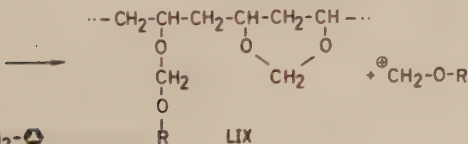
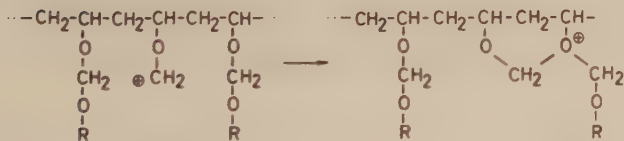


LVIII



R' = Polymerisat; R = Alkyl

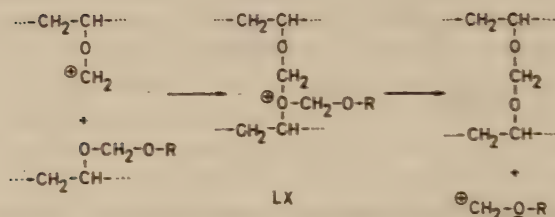
Besonders bei höheren Temperaturen kann diese als Transacetalisierung aufzufassende Übertragungsreaktion auch nach Beendigung der Polymerisation weiterlaufen.



R = CH₂ - 

LIX

Dies führt sowohl zur Bildung cyclischer Acetale von der Struktur der Polyvinylalkohol-formaldehydacetale (LIX) als auch zur Vernetzung der Polymeren (LX). Damit kann auch die gleichzeitige Abnahme der Intensität der Phenylfrequenzen im Infrarotspektrum erklärt werden. (vgl. Abbildung 6).



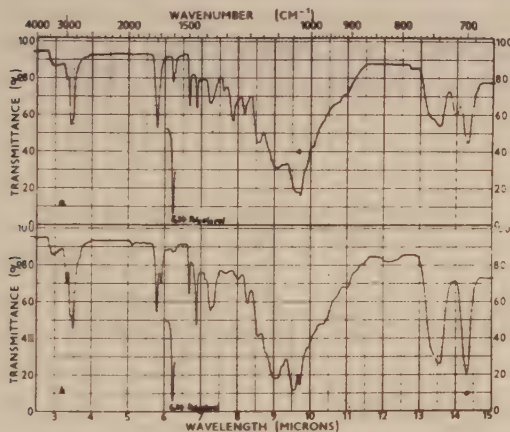
Durch Kationen eingeleitete Transacetalisierungsreaktionen wurden von Gresham und Kern⁶⁰⁾ sowie von Weissmermel⁶¹⁾ zur Regelung der Trioxanpolymerisation und Einführung thermisch stabiler Endgruppen verwendet.

2.3.1.5. Reaktionen des Poly-O-vinyl-formaldehydacetals

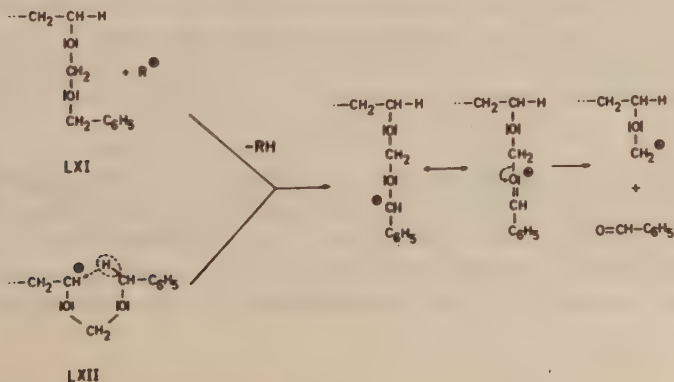
Versuche zur Hydridionenübertragung

Sowohl bei Spaltungsversuchen von Formaldehyd-O'-vinyl-O'-benzylacetal mit ZnCl_2 bzw. Benzoylchlorid als auch beim Erhitzen des Polymeren mit und ohne Lewisäuren traten im IR-Spektrum der Polymerproben zwei Carbonylbanden (ca. 1705 cm^{-1} und ca. 1725 cm^{-1}) auf.

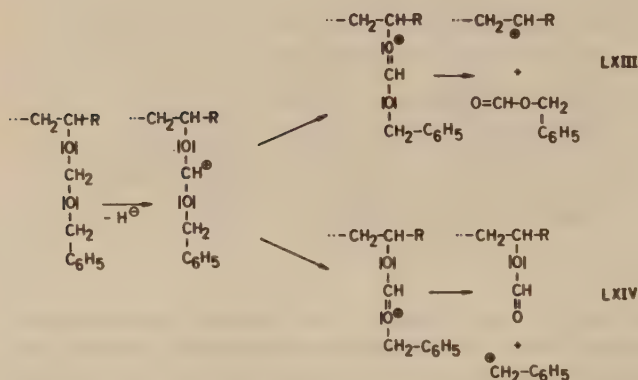
Abbildung 6 a) Poly-O-vinyl-O'-benzylacetal nach 20 Minuten bei 120°C und Extraktion mit Methanol (als Film) b) Behandlung von Formaldehyd-O-vinyl-O'-benzylacetal mit katalytischen Mengen ZnCl_2 nach 10 Minuten bei 116°C (als Film)



Die Bande bei 1705 cm^{-1} konnte als Aldehyd-Carbonylabsorption identifiziert und Benzaldehyd zugeordnet werden (vgl. Abbildung 6b). Dieser wurde isoliert und durch Oxydation zu Benzoesäure nachgewiesen. Als Bildungsreaktion wird eine intra- bzw. intermolekulare Hydridübertragung eines Kations mit der Benzylgruppe angenommen (LXI, LXII).



Die zweite bei ca. 1725 cm^{-1} auftretende Carbonylbande (Abbildung 6a,6b) kann durch eine Hydrid-Ionenübertragung von der $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ Gruppe und anschließende Ameisensäure-esterbildung gedeutet werden. Je nach der intermediären Oxoniumsalzbildung kann hierbei der Ester als niedermolekulare Komponente abgespalten (LXIII) oder aber als Seitengruppe an den Polymeren verbleiben (LXIV).

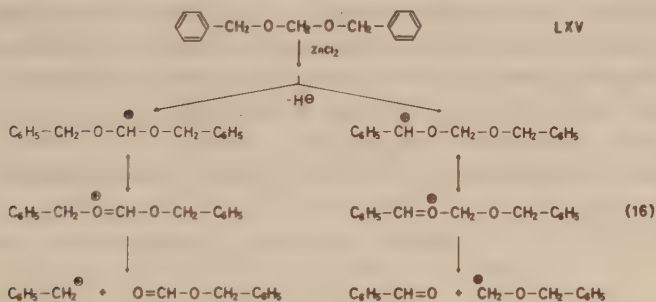


Die zweite Möglichkeit ist wahrscheinlicher, da das hierbei entstehende Benzylkation resonanzstabilisiert ist. In jedem Fall nimmt der Phenylgruppengehalt der Polymeren bei dieser Reaktion, wie auch bei der beschriebenen Transacetalisierung ab, was durch IR-Spektren bestätigt wird. (vgl. Intensität der Phenylabsorption).

Derartige zwischenmolekulare Anionenübertragungsreaktionen (Hydrid-Ionen, Cyanid-Ionen, Alkoxid-Ionen) wurden besonders von H. Meerwein und Mitarbeitern⁶²⁾ an acylischen und cyclischen Acetalen ausführlich bearbeitet und neuerdings auch von Weissmermel⁶³⁾ und Mitarbeitern für die Trioxanpoly-

merisation nachgewiesen. Die Bildung von Ameisensäureester-
endgruppen bei der Photooxydation von Polyoxymethylenen
wird von Kelleher⁶⁵⁾ beschrieben und durch einen radika-
lischen Mechanismus zu erklären versucht.

Die Ergebnisse über eine Hydridionenübertragung bei Poly-
O-vinyl-O'-benzylformaldehydacetal konnten außerdem durch
Untersuchungen an Dibenzylacetal (LXV) als Modellverbindung
bestätigt werden (Gl.16).

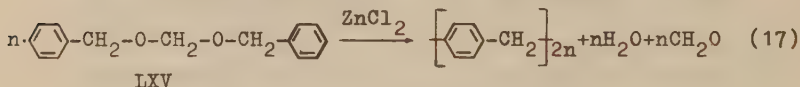


Mit katalytischen Mengen an ZnCl_2 entstanden unter Hydrid-
verschiebung Benzaldehyd und Ameisensäurebenzylester. Die
Verbindungen konnten IR-spektroskopisch charakterisiert
und durch Vergleich mit selbst hergestellten Aldehyd- und
Estergemischen identifiziert werden.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Umsetzung von
Isopropylbenzylformal erhalten, nur tritt hier primär eine
Disproportionierung des unsymmetrischen Acetals in die
beiden symmetrischen Acetale ein.

Im Bemühen höhere Ausbeuten an Spaltungsprodukten zu er-
halten, wurde Dibenzylformal (LXV) mit 5% frisch getrock-

netem ZnCl_2 umgesetzt. Die Hydridübertragung wird jedoch unter diesen drastischen Bedingungen durch eine Reaktion überdeckt, die zu makromolekularen Verbindungen führt. Diese wurden analytisch und spektroskopisch nach mehrfachem Umfällen aus Benzol/Äthanol charakterisiert. Die Verbindung konnte als Polybenzyl identifiziert werden. Sie ist identisch mit Polykondensaten⁶⁶⁾⁶⁷⁾⁶⁸⁾, die man bei der Umsetzung von Benzylalkohol, Benzylester und Benzylchlorid in Gegenwart von AlCl_3 und ZnCl_2 als Katalysator erhält. Man kann annehmen, daß es sich hier um einen über Benzylkationen laufenden Friedel-Crafts-Mechanismus handelt. Die Tatsache, daß dabei lösliches Polybenzyl entsteht, spricht für einen linearen Aufbau der Polykondensate mit wahrscheinlich Paraverknüpfung der Phenylkerne (Gl.17).



2.3.2. Polymerisation der Vinylesterderivate

2.3.2.1. Versuche zur Polymerisation der O-Vinylesteroniumsalze und der Vinylesterylide

Auf Grund der NMR-spektroskopischen Ergebnisse über die Polarität der Vinyl Doppelbindung der dargestellten Vinylester war theoretisch zu erwarten, daß die Vinylesteroniumsalze mit einer relativ unpolaren Doppelbindung bei radikalischer Initiierung eine hohe Polymerisationstendenz zeigen sollten, die Vinylesterylide dagegen eine erfaßbar geringe (vgl. Abschnitt 2.2.1.1. und 2.2.1.2.).

Es wurde versucht, diese Monomeren mit Azoisobutyronitril und Kaliumpersulfat in verschiedenen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Dioxan, Äthanol und Wasser bei $50^\circ - 60^\circ\text{C}$ zu polymerisieren. In keinem der zahlreichen Versuche jedoch konnten definierte Homopolymerisate der Vinylesteroniumsalze bzw. der Ylide isoliert werden. Es kann z.Zt.

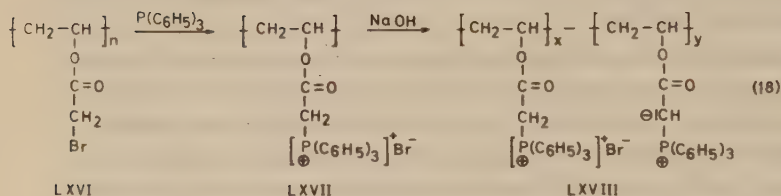
noch nicht entschieden werden, ob dieses Ergebnis auf eine an sich unerwartete Polymerisationsunfähigkeit der Monomeren unter diesen Bedingungen zurückzuführen ist (z.B. sehr niedrige ceiling-Temperatur), oder ob während der Reaktion entstehende Verunreinigungen als Polymerisationsinhibitoren wirken. Darauf deutet besonders die Tatsache hin, daß trotz aller Vorsichtsmaßnahmen unter den angewandten Polymerisationsbedingungen die Ansätze sich kurz nach Reaktionsbeginn verfärbten.

Es wird z.Zt. versucht, die Monomeren radikalisch mit Sensibilisatoren und UV-Licht bei tiefen Temperaturen zu polymerisieren. Speziell für die Vinylesteroniumsalze laufen außerdem Versuche mit kationischen Initiatoren. Darüber hinaus durchgeführte Copolymerisationsversuche mit Styrol, Vinylacetat und Vinylphenylsulfon waren ebenfalls erfolglos. Sie deuten jedoch ebenfalls auf die erwähnten, während der Reaktion entstehenden Verunreinigungen hin, da auch mit normalerweise schnell polymerisierenden Comonomeren, wie z.B. Vinylacetat, keine Polyreaktion einsetzte.

2.3.2.2. Versuche zur Synthese von Polyvinyllyliden durch polymeranaloge Umsetzung

Während die Darstellung von Polyvinyllyliden durch Polymerisation der dargestellten Monomeren bisher nicht möglich war, konnte das Polytriphenylphosphoniumvinyl oxyacetylmethylid durch polymeranaloge Umsetzung von Polyvinylbromacetat mit Triphenylphosphin und anschließender Behandlung mit wäßriger NaOH erhalten werden (Gl.18). Da das Polyvinyllylid in Wasser unlöslich ist, fällt es aus der wäßrigen Reaktionslösung aus. Die Überführung des Salzes in das Ylid verläuft daher nicht bis zur völligen Umsetzung homogen, so daß es sich bei dem Reaktionsprodukt um ein Copolymerisat des Salzes und des Ylides handelt. Dies läßt sich IR-spektroskopisch leicht nachweisen. Im Spektrum dieses Polymeren tritt sowohl die für das Salz charakteristische Carbonylfrequenz bei

1733 cm^{-1} als auch die für das Ylid charakteristische Carbonylfrequenz bei 1637 cm^{-1} auf.



2.3.3. Kinetische Untersuchungen des Polymerisationsverhaltens von O-Vinylestern

Bei der Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten der Vinylesterderivate konnte gezeigt werden, daß die chemischen Verschiebungen der geminalen Vinylprotonen in dieser Monomeregruppe substituentenabhängig sind. Die Differenzen lassen sich sinnvoll durch den elektronischen Einfluß der Substituenten erklären und dementsprechend mit den Taft-schen σ^* -Werten korrelieren (Abbildung 2). Wie bereits in der Einleitung erwähnt, war es interessant, diese Strukturdaten mit Meßwerten zu vergleichen, die die Reaktionsfähigkeit der Vinylgruppe beschreiben.

Hierzu wurde für die vorliegenden Versuche die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit (V_p) gewählt, die sich bei

analogen Untersuchungen an Vinylmercaptalen⁶⁵⁾ als substituentenempfindlich erwiesen hatte. Die zur Bestimmung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten notwendigen Zeit-Umsatz-Kurven wurden dilatometrisch ermittelt. Diese Methode hat unter anderem den Vorteil, daß sie bei entsprechender Versuchsführung ohne Unterbrechung der Polyreaktion durchführbar ist. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung der Volumenkontraktion, die infolge der erheblichen Dichteunterschiede (10 - 25%) zwischen Monomeren und Polymeren auftritt. Die Volumenänderung kann nach allen bisherigen Erfahrungen linear interpoliert werden.

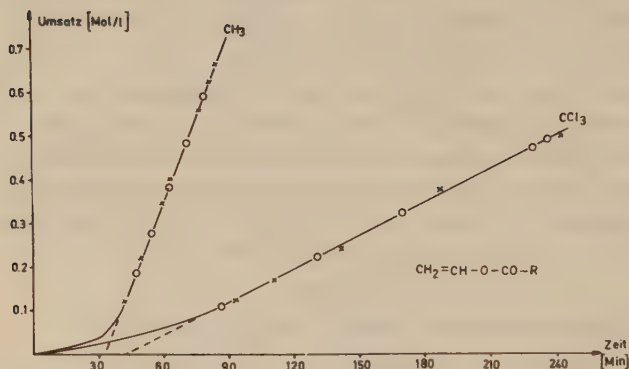
Die Versuche wurden in modifizierten Dilatometern nach Schulz, Henrici und Olive⁶⁹⁾ von 1,1 - 7,1 ml Inhalt und mit eingeschliffenen, geeichten Kapillaren gemessen. Auf eine Prüfung der Reproduzierbarkeit der Kontraktionsmessung wurde Wert gelegt. Es wurde hierbei unter den für alle Versuche geltenden Standardbedingungen gearbeitet.

1. Polymerisation in Substanz
2. Initiatorkonzentration: 0,05 Mol % AIBN
3. Polymerisationstemperatur $60^{\circ}\text{C} \pm 0,02^{\circ}\text{C}$
4. Sauerstofffreies Arbeiten in Stickstoffatmosphäre

Abbildung 7 zeigt am Beispiel des Essigsäurevinylesters und des Trichloressigsäurevinylesters, daß die Polymerisationen reproduzierbar verlaufen. Dies konnte außerdem durch die als Vergleichsmessung mitlaufende Styrolpolymerisation bestätigt werden, für die die ermittelten Kontraktionswerte mit den Literaturwerten übereinstimmen. Auch bei allen weiteren Polymerisationen der Vinylester treten die ebenfalls in Abbildung 7 erkennbaren Inhibierungsperioden von 40 - 50 Minuten reproduzierbar auf. Sie waren bei den angewendeten Arbeitsbedingungen auch bei mehrmaliger sorgfältiger Reinigung der Monomeren nicht vermeidbar.

Abbildung 7 Reproduzierbarkeit der dilatometrischen
Messungen von O-Vinylestern
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$

++ erste Messung
oo zweite Messung



Die Kontraktionsmessungen wurden bei allen Versuchen nur für den linearen Anfangsbereich der Polymerisation ausgewertet, da nur bei Umsätzen von wenigen Prozenten die Konzentration des Initiators und der Monomeren als konstant angesehen werden kann. Dadurch werden außerdem Komplikationen vermieden, die im späteren Verlauf der Polyreaktion durch Geleffekte und Verzweigungsreaktionen auftreten können.

Unter Zusammenfassung der Start-, Wachstums- und Abbruchsreaktion ergibt sich für eindeutig radikalisch verlaufende Polymerisationen die folgende Bruttogeschwindigkeitsgleichung:

$$v_p = k_p \cdot [M] \cdot [J]^{1/2}; \quad k_p = k_w \frac{k_{st}^{1/2}}{k_A^{1/2}}$$

k_p = Bruttogeschwindigkeitskonstante

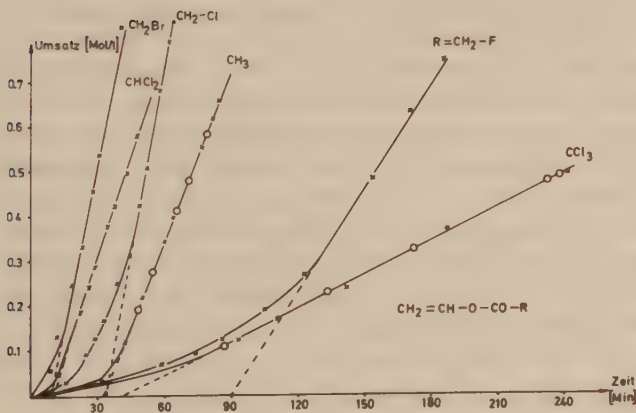
M = Monomerkonzentration

J = Initiatorkonzentration

Bei vorgegebener Monomerkonzentration ist also die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit der Wurzel aus der Initiatorkonzentration proportional ($\sqrt{I}$ -Gesetz). Diese Beziehung gilt für die üblichen Vinylverbindungen und wurde in der Literatur für Vinylester mehrmals überprüft.

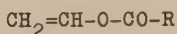
In der folgenden Abbildung sind die dilatometrisch gemessenen Zeit-Umsatzkurven der O-Vinylester aufgetragen.

Abbildung 8 Dilatometrisch gemessene Umsatz-Zeit-Kurven von O-Vinylestern (in Substanz, 0,05 Mol % AIBN, 50°)



Aus den Steigungen der Geraden lassen sich die in Tabelle 17 zusammengefaßten Polymerisationsgeschwindigkeiten (V_p) ermitteln.

Tabelle 17 V_p -Werte von O-Vinylestern



R	V_p [Mol/l · sec]
CH_3	$0,229 \cdot 10^{-3}$
CH_2Br	$0,397 \cdot 10^{-3}$
CH_2Cl	$0,469 \cdot 10^{-3}$
CHCl_2	$0,252 \cdot 10^{-3}$
CCl_3	$0,043 \cdot 10^{-3}$
CH_2F	$0,119 \cdot 10^{-3}$

Unter Berücksichtigung der Vorbehalte, die man auf Grund der relativen langen Inhibierungsperioden machen muß, lassen sich die Ergebnisse folgendermaßen diskutieren:

Vergleicht man die V_p -Werte der einzelnen Monomeren mit ihren chemischen Verschiebungen im NMR-Spektrum, so ergibt sich, daß die dort aufgezeigte regelmäßige Abhängigkeit von induktiven Effekten der Substituenten (vgl. Abschnitt 2.2.1.1. Tabelle 7) sich kinetisch nur partiell bestätigen läßt. Beim Übergang von den Methylverbindungen mit einem V_p -Wert von $0,229 \cdot 10^{-3}$ Mol/l · sec zur Br und Cl-Verbindung tritt die auf Grund des -I-Effektes der Halogene zu erwartende Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit ein ($V_p = 0,397 \cdot 10^{-3}$ Mol/l · sec bzw. $V_p = 0,469 \cdot 10^{-3}$ Mol/l · sec). Theoretisch hätte man nun erwarten sollen, daß für die Cl_2 - und Cl_3 -Verbindung, entsprechend einer weiteren Erhöhung der induktiven Wirkung, auch die V_p -Werte sehr hoch liegen sollten. Sie fallen jedoch von $V_p = 0,252 \cdot 10^{-3}$ Mol/l · sec

für die Cl_2 -Verbindung auf $V_p = 0,043 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \cdot \text{sec}$
für die Cl_3 -Verbindung ab.

Eine Erklärungsmöglichkeit hierfür bietet evtl. der sterische Einfluß der Substituenten, der von der Mono- über die Dichlor- zur Trichlorverbindung zunimmt und damit die Anlagerung der ankommenden Monomeren im Übergangszustand behindert. Derartige sterische Einflüsse werden in der Literatur vielfach diskutiert⁷⁰⁾.

Aus diesen Ergebnissen kann jedoch nur für die vorliegende Monomergruppe mit Vorbehalten der Schluß gezogen werden, daß der Einfluß der Substituenten durch eine Überlagerung von induktiven und sterischen Effekten zustandekommt. Im Widerspruch zu dieser möglichen Erklärung steht nämlich der V_p -Wert der Fluorverbindung mit $0,119 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \cdot \text{sec}$. Dieser Vinylester hätte sowohl aus induktiven wie auch sterischen Erwägungen die größte Polymerisationsgeschwindigkeit aufweisen müssen.

Inwieweit bei der Ermittlung der V_p -Werte für die Fluorverbindung Inhibitoreffekte bzw. Übertragungseffekte eine größere Rolle spielen, kann z.Zt. noch nicht entschieden werden. Diese vergleichenden Polymerisationsversuche werden in verdünnten Lösungen mit höherer Initiatorkonzentration weiter untersucht.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Synthese und Charakterisierung der dargestellten Verbindungen

3.1.1. Darstellung der O- β -Chloräthylacetale

Umsetzung von α -Chlormethyl- β -chloräthyläther mit Alkoholaten

In etwa 1 l getrocknetem THF wurden 2/3 Mol α -Chlormethyl- β -chloräthyläther gelöst und in einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Unter Rühren wurde dann langsam eine Lösung bzw. Aufschwemmung von frisch dargestelltem Na- oder K-Alkoholat (ca. 5 - 10% Überschuß) in 1 l getrocknetem THF hinzugetropt. Unter exothermer Reaktion schied sich sofort Natriumchlorid aus. Die Temperatur im Kolben lag zwischen +5 und +15°C. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Von der alkalischen Lösung wurde das NaCl abgenutscht und das THF im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde im Vakuum über eine Kolonne fraktioniert.

Formaldehyd-O-methyl-O'- β -chloräthylacetal (VI)

Ansatz: 86 g (0,66 Mol) α -Chlormethyl- β -chloräthyläther,
38 g (0,7 Mol) Na-Methylat

Ausbeute: 55,6 g (67% d.Th.)

Sdp.: 77 - 78° C/100 Torr; $n_D^{20} = 1,4150$

Analyse: $C_4H_9O_2Cl$ (124,57)

ber.: 38,56% C; 7,29% H; 28,45% Cl

gef.: 40,83% C; 7,57% H; 26,98% Cl

Formaldehyd-0- β -chloräthyl-0'- β -chloräthylacetal (VII)

Ansatz: 86 g (0,66 Mol) α -Chlormethyl- β -chloräthyläther
47 g (0,69 Mol) Na-Äthylat

Ausbeute: 65,7 g (71% d.Th.)

Sdp.: 88 - 89°C/89 Torr; $n_D^{20} = 1,4191$

Analyse: $C_5H_{11}O_2Cl$ (138,6)

ber.: 43,44% C; 8,03% H; 25,58% Cl
gef.: 43,44% C; 7,92% H; 25,06% Cl

Formaldehyd-0- β -chloräthyl-0'-tert.-butylacetal (VIII)

Ansatz: 84 g (0,65 Mol) α -Chlormethyl- β -chloräthyläther
18,3 g (0,72 Mol) K.tert.-Butylat

Ausbeute: 47,15 g (31% d.Th.)

Sdp.: 62 - 63°C/9-10 Torr; $n_D^{20} = 1,4252$

Analyse: $C_6H_{13}O_2Cl$ (152,627)

ber.: 50,45% C; 9,08% H; 21,28% Cl
gef.: 50,50% C; 8,89% H; 21,37% Cl

Formaldehyd-0- β -chloräthyl-0'-phenylacetal (IX)

Ansatz: 83,0 g (0,64 Mol) α -Chlormethyl- β -chloräthyläther
77,5 g (0,66 Mol) Na-Phenolat

Ausbeute: 75,65 g (63% d.Th.)

Sdp.: 93°C/1,3 Torr; $n_D^{20} = 1,5175$

Analyse: $C_9H_{11}O_2Cl$ (186,644)

ber.: 57,90% C; 5,90% H; 19,00% Cl
gef.: 57,99% C; 6,09% H; 18,97% Cl

Formaldehyd-O- β -chloräthyl-S-phenylacetal (XIII)

Ansatz: 57,5 g (0,445 Mol) α -Chlormethyl- β -chloräthyläther
60,0 g (0,455 Mol) Na-Thiophenolat

Ausbeute: 31,9 g (34,4% d.Th.)

Sdp.: 78 - 80°C/10⁻² Torr; $n_D^{20} = 1,5668$

Analyse: C₉H₁₁OSCl (202,710)

ber.: 53,33% C; 5,45% H; 17,49% Cl; 15,82% S

gef.: 53,19% C; 5,33% H; 17,73% Cl; 15,53% S

Anlagerung von α -Halogenmethyläthern an Äthylenoxid⁶⁴⁾

Als Reaktionsgefäß diente ein 250-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Thermometer und Rückflußkühler, der an einen Kryostaten mit einer Temperatur von -10°C angeschlossen war. In den Kolben wurde der α -Halogenmethyläther vorgelegt und bei ca. 20°C in raschem Strom Äthylenoxid eingeleitet. In etwa 15 - 20 Min. stieg die Temperatur auf 90 - 120°C. Nach etwa 30 - 45 Min. nahm das Reaktionsprodukt kein Äthylenoxid mehr auf. Die Temperatur fiel auf 60 - 80°C ab und wurde durch Heizen etwa 3 - 4 Stdn. gehalten. Das Rohprodukt wurde fraktioniert destilliert.

Formaldehyd-O-äthyl-O'- β -bromäthylacetal (XI)

Ansatz: 121,7 g (0,875 Mol) α -Brommethyläthyläther

Ausbeute: 120 g (75% d.Th.)

Sdp.: 68 - 69°C/15 Torr; $n_D^{20} = 1,4453$

Analyse: C₅H₁₁O₂Br (183,059)

ber.: 32,81% C; 6,06% H; 43,66% Br

gef.: 31,66% C; 5,80% H; 43,96% Br

Formaldehyd-0- β -bromäthyl-0'-isopropylacetal (XII)

Ansatz: 75,2 g (0,49 Mol) α -Brommethylisopropyläther

Ausbeute: 50,1 g (52% d.Th.)

Sdp.: 34°C/0,8 Torr; $n_D^{20} = 1,4425$

Analyse: $C_6H_{13}O_2Br$ (197,086)

ber.: 36,57% C; 6,65% H; 40,55% Br

gef.: 37,26% C; 6,78% H; 40,04% Br

Formaldehyd-0- β -chloräthyl-0'-benzylacetal (X)

Ansatz: 87,0 g (0,55 Mol) α -Chlormethylbenzyläther

Ausbeute: 96,1 g (87% d.Th.)

Sdp.: 93°C/0,7 Torr; $n_D^{20} = 1,5103$

Analyse: $C_{10}H_{13}O_2Cl$ (200,671)

ber.: 59,85% C; 6,53% H; 17,67% Cl

gef.: 59,81% C; 6,39% H; 16,96% Cl

Anlagerung von β -Chloräthanol an Vinyläther¹⁴⁾

Zu β -Chloräthanol mit einigen Tropfen HCl wurden unter Rühren langsam molare Mengen an Vinyläther hinzugetropft. Die Temperatur stieg während der 2stdg. Reaktion auf maximal 40 - 45°C. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Überschuß an K_2CO_3 versetzt, nach beendeter CO_2 -Entwicklung abgesaugt und fraktioniert destilliert.

Acetaldehyd-O- β -chloräthyl-O'-isobutylacetal (XVIII)

Ansatz: 80,5 g (1 Mol) β -Chloräthanol
100,2 g (1 Mol) Vinylisobutyläther

Ausbeute: 62,6 g (33,6% d.Th.)

Sdp.: 52°C/2,2 Torr; $n_D^{20} = 1,4233$

Analyse: $C_8H_{17}O_2Cl$ (180,681)

ber.: 53,18% C; 9,48% H; 19,63% Cl

gef.: 53,42% C; 9,41% H; 19,55% Cl

3.1.2. Darstellung der O-Vinylacetale

Die Formaldehyd-O-vinylacetale und Acetaldehyd-O-vinylacetale wurden aus den Formaldehyd- β -chloräthylacetalen bzw. Acetaldehyd- β -chloräthylacetalen durch Chlorwasserstoffabspaltung dargestellt¹⁵⁾¹⁶⁾.

Als Reaktionsgefäß diente ein 200-ml-Dreihalskolben aus Kupfer mit Kupferrührer, Tropftrichter, Vigreux-Kolonne mit Claisen-Destillationsaufsatz und gekühlter Vorlage. In den Kolben wurde ein Gemisch aus feingepulvertem KOH/NaOH (3:1) gegeben und auf 210 - 240°C erhitzt. Unter Rühren wurden langsam die Cl-Verbindungen eingetropft. Je nach eingesetzter Verbindung destillierten azeotrope Gemische aus Wasser, Vinyl- und β -Chloräthylverbindung bei einem Druck von 3 - 740 Torr über. Gegen Ende der Reaktion wurde der Druck auf 1 Torr erniedrigt, um die Ausbeuten zu steigern. Aus dem Rohprodukt wurde das Wasser ausgefroren und der Rückstand mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Trockenmittel wurde mit Äther ausgewaschen, und die Ätherextrakte sowie das Rohprodukt wurden fraktioniert destilliert. Als Rückstände wurden vor allem bei den niedrigsiedenden β -Chloräthylacetalen größere Mengen der Ausgangsverbindungen zurückgewonnen. Alle Monomeren sind farblos, riechen angenehm, und besonders die niedrigsiedenden Homologen sind sehr flüchtig.

Formaldehyd-O-vinyl-O'-äthylacetal (IXX)

Ansatz: 34,6 g (0,25 Mol) β -Chloräthylverbindung
56,5 g KOH/NaOH (3:1)

Ausbeute: 2,15 g (8% d.Th.)

Sdp.: 68 - 70°C $n_D^{20} = 1,3966$

Analyse: $C_5H_{10}O_2$ (102,135)

ber.: 58,80% C; 9,87% H

gef.: 59,78% C; 10,03% H

Formaldehyd-O-vinyl-O'-isopropylacetal (XX)

Ansatz: 49,0 g (0,25 Mol) β -Bromäthylverbindung
56,5 g KOH/NaOH (3:1)

Ausbeute: 12,7 g (43% d.Th.)

Sdp.: 55 - 56°C/131 Torr; $n_D^{20} = 1,3964$

Analyse: $C_6H_{12}O_2$ (116,162)

ber.: 62,04% C; 10,41% H

gef.: 61,76% C; 10,28% H

Formaldehyd-O-vinyl-O'-tert.-butylacetal (XXI)

Ansatz: 37,6 g (0,23 Mol) β -Chloräthylverbindung
56,5 g KOH/NaOH (3:1)

Ausbeute: 5 g (16% d.Th.)

Sdp.: 28°C/19 Torr; $n_D^{20} = 1,4070$

Analyse: $C_7H_{14}O_2$ (130,189)

ber.: 64,58% C; 10,84% H

gef.: 64,43% C; 10,68% H

Formaldehyd-O-vinyl-O'-phenylacetal (XXII)

Ansatz: 37,3 g (0,2 Mol) β -Chloräthylverbindung
45,0 g KOH/NaOH (3:1)

Ausbeute: 13,2 g (44% d.Th.)

Sdp.: 63 - 64°C/2 Torr; $n_D^{20} = 1,5118$

Analyse: $C_9H_{10}O_2$ (150,179)

ber.: 71,98% C; 6,71% H

gef.: 71,53% C; 6,76% H

Formaldehyd-O-vinyl-O'-benzylacetal (XXIII)

Ansatz: 45,0 g (0,22 Mol) β -Chloräthylverbindung
56,5 g KOH/NaOH (3:1)

Ausbeute: 20 g (55% d.Th.)

Sdp.: 55 - 56°C/0,5 Torr; $n_D^{20} = 1,5046$

Analyse: $C_{10}H_{12}O_2$ (164,206)

ber.: 73,15% C; 7,37% H

gef.: 73,30% C; 7,21% H

Acetaldehyd-O-vinyl-O'-äthylacetal (XXIV)

Ansatz: 38,157 g (0,25 Mol) β -Chloräthylverbindung
56,5 g KOH/NaOH (3:1)

Ausbeute: 4 g (13% d.Th.)

Sdp.: 102 - 104°C; $n_D^{20} = 1,3978$

Analyse: $C_6H_{12}O_2$ (116,162)

ber.: 62,04% C; 10,41% H

gef.: 62,74% C; 10,47% H

Acetaldehyd-O-vinyl-O'-isobutylacetal (XXV)

Ansatz: 62,4 g (0,35 Mol) β -Chloräthylverbindung
80,0 g KOH/NaOH (3:1)

Ausbeute: 17 g (33% d.Th.)

Sdp.: 67 - 69°C/59 Torr; $n_D^{20} = 1,4083$

Analyse: $C_8H_{16}O_2$ (144,216)

ber.: 66,63% C; 11,18% H

gef.: 66,04% C; 10,76% H

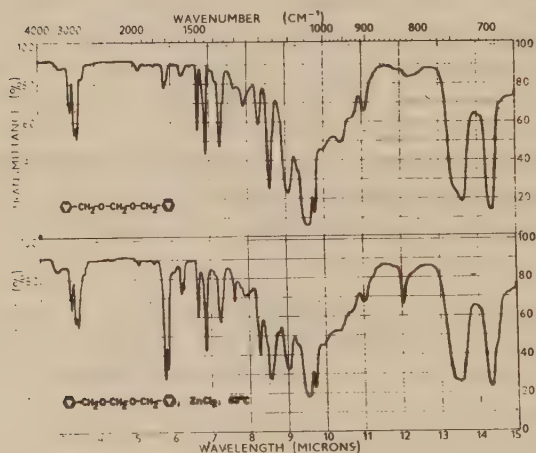
3.1.3. Versuche zur Acetalspaltung und Hydridionenübertragung

Die Versuche zur Acetalspaltung der Formaldehyd-O-vinylacetale wurden anfangs mit molaren, später mit katalytischen Mengen an Acetyl- und Benzoylchlorid sowie Chlorameisensäureäthylester bei 60 - 130°C durchgeführt. Während in keinem Fall der gewünschte Vinyl-chlormethyläther nachweisbar war, konnten die entsprechenden Ester isoliert werden. Als Destillationsrückstände blieben teilweise vernetzte carbonylgruppenhaltige Polymere zurück (vgl. Allgem. Teil 2.1.3.1.). Zur infrarotspektroskopischen Verfolgung dieser Reaktion wurden von Reaktionsbeginn an in zeitlichen Abständen von 5 - 10 Minuten Proben gezogen und als Filme zur IR-Aufnahme verwendet.

Zur Untersuchung der Hydridionenübertragung an Poly-O-vinyl-O'-benzylformaldehydacetal wurden die Polymerproben in einer Mikrodestillationsapparatur mit katalytischen Mengen an $ZnCl_2$ 2 - 5 Stunden auf 90°C erhitzt. Anschließend wurden bei 10 Torr die flüchtigen Bestandteile in einer Kühlfalle kondensiert. Sie konnten als Benzaldehyd, Dibenzylformal und Ameisensäurebenzylester identifiziert werden. Nach Extraktion mit Methanol und nach Reinigung durch Umfällen zeigten die Polymerrückstände im IR-Spektrum eine Carbonyladsorption bei 1725 cm^{-1} , die einer Ameisensäureester-Seitenkette zugeordnet wird (vgl. Allgem. Teil 2.3.1.5., Abb. 6).

Die Modellversuche mit niedermolekularen Acetalen wurden analog durchgeführt. Hierzu wurden z.B. 2,3 g (0,01 Mol) Dibenzylformal mit 100 mg ZnCl_2 in einer Mikrodestillationsapparatur 22 Stunden auf 75 - 80°C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 15 Torr destilliert. Die Fraktionen stellten in erster Linie Mischungen aus Benzaldehyd und Ameisensäurebenzylester dar. Sie wurden durch Vergleich mit authentischen Aldehyd- und Estergemischen identifiziert.

Abbildung 9 IR-Spektrum von Dibenzylformal vor und nach Erhitzen mit ZnCl_2



Bei dieser Reaktion konnte außerdem lineares Poly-benzyl isoliert und analytisch und IR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Analyse: $(C_7H_7)_n$ (91,133)_n

ber.: 92,26% C; 7,74% H

gef.: 92,81% C; 6,77% H

3.1.4. Darstellung der Vinylester

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr wurden 2,12 Mol Carbon-säure, 0,2 g Hydrochinon und 20 g gelben Quecksilberoxyds gegeben. 6 - 8 Stunden wurde Acetylen, das über eine Kühlfalle bei $-78^{\circ}C$, konz. Schwefelsäure und Natriumcarbonat geleitet wurde bei Temperaturen zwischen 40 und $90^{\circ}C$ in die Schmelze eingeleitet. Die Reaktion zum entsprechenden Vinylester wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wurde der Ester im Vakuum abgezogen und über eine Kolonne fraktioniert. Die dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 4, Abschnitt 2.1.1. Allgem. Teil aufgeführt.

3.1.5. Darstellung der Vinylesterammoniumsalze und -phosphoniumsalze

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden unter Stickstoffschutz 0,05 - 0,1 Mol Pyridin bzw. Chinolin, Triphenylphosphin oder Tri-n-butylphosphin in Benzol gelöst und 0,05 - 1 Mol Vinylbromacetat innerhalb von 30 Minuten hinzugeotropft. Im Falle der Umsetzung mit Pyridin setzt eine heftige Reaktion ein, die Temperatur steigt auf $60 - 80^{\circ}C$ an; die substituierten Phosphine reagieren weniger exotherm, die Temperatur steigt auf $30 - 40^{\circ}C$ an. Es wurde über Nacht gerührt. Die bereits kristallinen Rohprodukte wurden abgesaugt und umkristallisiert.

Vinyloxyacyl-pyridiniumbromid (IXL)

Ansatz: 16,5 g (0,1 Mol) Vinylbromacetat
7,9 g (0,1 Mol) Pyridin
120 ml Benzol

Ausbeute: 20 g (82% d.Th.)

Schmp.: 143 - 147°C

Die Verbindung wurde aus Äthanol/Benzol umkristallisiert.

Analyse: $C_9H_{10}O_2NBr$ (244,103)

ber.: 44,28% C; 4,13% H; 5,74% N; 32,74% Br
gef.: 44,27% C; 4,03% H; 5,73% N; 32,78% Br

Vinyloxyacyl-chinoliniumbromid (XL)

Ansatz: 9,8 g (0,075 Mol) Chinolin
12,3 g (0,075 Mol) Vinylbromacetat
90 ml Benzol

Ausbeute: 13,26 g (roh) (60% d.Th.)

Schmp.: 162 - 163°C

Analyse: $C_{13}H_{12}O_2NBr$ (294,163)

ber.: 53,08% C; 4,11% H; 4,76% N; 27,17% Br
gef.: 53,27% C; 4,27% H; 4,89% N; 27,43% Br

Vinyloxyacyl-triphenylphosphoniumbromid (XXVII)

Ansatz: 13,1 g (0,05 Mol) Triphenylphosphin
8,2 g (0,05 Mol) Vinylbromacetat
60 ml Benzol

Ausbeute: 21,2 g (roh) (99% d.Th.)

Schmp.: 143 - 144°C

Die Verbindung wurde aus Äthanol/Benzol umkristallisiert.

Analyse: $C_{22}H_{20}O_2PBr$ (427,291)

ber.: 61,84% C; 4,72% H; 7,25% P; 18,70% Br
gef.: 61,71% C; 4,77% H; 7,42% P; 18,69% Br

Vinyloxyacyl-tri-n-butylphosphoniumbromid (XXVIII)

Ansatz: 10,1 g (0,05 Mol) Tri-n-butylphosphin
8,2 g (0,05 Mol) Vinylbromacetat
60 ml Benzol

Ausbeute: 14,8 g (80% d.Th.)

Schmp.: 122 - 124°C
Die Verbindung wurde aus heißem Benzol
umkristallisiert.

Analyse: $C_{16}H_{32}O_2PBr$ (367,327)
ber.: 52,32% C; 8,78% H; 8,43% P; 21,76% Br
gef.: 52,32% C; 8,32% H; 8,40% P; 21,24% Br

3.1.6. Vinylesterylid

Die Phosphoniumsalze wurden in Wasser gelöst (ca. 5 - 10%ige Lösungen) und unter Rühren mit Natronlauge bis zur phenolphthalein-alkalischen Reaktion versetzt. Die Ylide fallen sofort in sehr reiner Form an.

Triphenylphosphonium-vinyloxyacyl-methylid (XLII)

Ansatz: 20,2 g (0,041 Mol) Triphenylphosphoniumsalz (XXXVII)
400 ml Wasser

Ausbeute: 14,17 g (82,8% d.Th.)

Schmp.: 129 - 130°C
Das Produkt wurde aus heißem Äthylacetat
umkristallisiert.

Analyse: $C_{22}H_{19}O_2P$ (346,370)
ber.: 61,84% C; 4,72% H; 7,25% P; 18,70% Br
gef.: 61,71% C; 4,77% H; 7,42% P; 18,69% Br

Tri-n-butylphosphonium-vinyloxyacyl-methylid (XLIII)

Ansatz: 14,8 g (0,052 Mol) Tri-n-butylphosphoniumsalz
(XXXVIII)

200 ml Wasser

Ausbeute: 8,1 g (71% d.Th.) hellgelbes Öl

Analyse: $C_{16}H_{31}O_2P$ (286,403)

ber.: 67,10% C; 10,91% H; 10,82% P

gef.: 66,85% C; 11,02% H; 10,98% P

3.1.7. Bestimmung der Übertragungskonstanten (K_u)
von Formaldehyd-O-äthyl-O'-phenylacetal

Zu einer frisch angesetzten Lösung von AIBN (0,5 Gew. %) in Styrol (2 - 2,5 g) wurden steigende Mengen von Äthylphenylacetal als Kettenüberträger zugesetzt und bis zu Umsätzen unterhalb 10% (bei 70°C) polymerisiert. Das Polystyrol wird aus Methanol ausgefällt, abgesaugt und bei 60°C/2 Torr getrocknet. Die Viskositäten der Proben wurden bestimmt.

Aus den Viskositätswerten $[\eta]$ wurden die Polymerisationsgrade (P_n) der Proben mittels der für unfraktioniertes Polystyrol geltenden Viskositäts-Molekulargewichts-Beziehung bestimmt.

$$[\eta] = 4,6 \cdot 10^{-3} \cdot P_n^{0,73}$$

$$\log P_n = 1,3699 (\log [\eta] + 2,3363)$$

Die Übertragungskonstanten K_u wurden aus diesen Werten nach der Mayo'schen Gleichung berechnet⁴⁷⁾⁴⁸⁾:

$$K_u = \frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_o} \cdot \frac{M}{S}$$

P_n = Polymerisationsgrad des Styrols mit Kettenüberträger
 P_o = " " " " ohne " "
 S = Mol Überträger
 M = Mol Monomeres (Styrol)

Styrol/AIBN-Lösung:

19,121 g Styrol

96,9 mg AIBN (0,5 Gew. %)

Diese Lösung wurde zu den folgenden Ansätzen verwendet:

Ansatz 1:	2,4566 g (0,0236 Mol)	Styrol/AIBN-Lösung ohne Kettenüberträger
Ansatz 2:	2,3646 g (0,02271 Mol) 0,4457 g (0,00293 Mol)	Styrol/AIBN-Lösung Kettenüberträger
Ansatz 3:	2,3579 g (0,02265 Mol) 1,0716 g (0,00704 Mol)	Styrol/AIBN-Lösung Kettenüberträger
Ansatz 4:	2,373 g (0,02279 Mol) 2,012 g (0,01322 Mol)	Styrol/AIBN-Lösung Kettenüberträger
Ansatz 5:	2,4231 g (0,02328 Mol) 4,3962 g (0,02889 Mol)	Styrol/AIBN-Lösung Kettenüberträger

Viskositätsmessungen von Polystyrol zur Übertragungskonstanten $K_{\text{ü}}$ von Formaldehyd-0-äthyl-0'-phenylacetal

Tabelle 18 Viskositätsmessung von Polystyrol (ohne Überträger, Ansatz 1)

Einwaage: 222,9 mg in 12 ml Benzol;

$t_{\text{Benzol}} = t_0 = 70,8 \text{ sec}$

$c \left[\frac{\text{mg}}{10 \text{ ml}} \right]$	$t_1 \text{ [sec]}$	$\eta_{\text{sp}} = \frac{t_1}{t_0} - 1$	$\frac{\eta_{\text{spec}}}{c} \left[\frac{100 \text{ ml}}{\text{g}} \right]$
185,75	124,8	0,7627	0,4106
	124,8		
	124,8		
132,68	108,2	0,5395	0,4066
	109,0		
	109,2		
116,09	103,6	0,4633	0,3991 $[\eta]=0,3855$
	103,6		
103,19	99,8	0,4082	0,3956
	99,7		
	99,7		
92,88	96,6	0,3658	0,3938
	96,7		
	96,7		

Tabelle 19 Viskositätsmessung von Polystyrol (mit Überträger, Ansatz 2)

Einwaage: 192,4 mg in 12 ml Benzol;

$$t_{\text{Benzol}} = t_o = 70,8 \text{ sec}$$

$c \left[\frac{\text{mg}}{10 \text{ ml}} \right]$	$t_1 \text{ [sec]}$	$\eta_{\text{sp}} = \frac{t_1}{t_o} - 1$	$\frac{\eta_{\text{spec}}}{c} \left[\frac{100 \text{ ml}}{\text{g}} \right]$
160,33	116,6	0,6469	0,4035
	116,6		
	116,6		
133,61	108,1	0,5268	0,3943
	108,1		
	108,05		
100,21	98,1	0,3863	0,3855
	98,2		
	98,15		
89,07	94,8	0,3389	0,3805
	94,8		
	94,7		

$$[\eta] = 0,3688$$

Tabelle 20 Viskositätsmessung von Polystyrol (mit Überträger, Ansatz 3)

Einwaage: 221,1 mg in 12 ml Benzol;

$$t_{\text{Benzol}} = t_o = 71,2 \text{ sec}$$

$c \left[\frac{\text{mg}}{10 \text{ ml}} \right]$	$t_1 \text{ [sec]}$	$\eta_{\text{sp}} = \frac{t_1}{t_o} - 1$	$\frac{\eta_{\text{spec}}}{c} \left[\frac{100 \text{ ml}}{\text{g}} \right]$
184,25	121,9	0,7121	0,3865
	121,9		
	121,9		
131,01	105,4	0,4803	0,3649
	105,4		
	105,35		
115,16	100,4	0,4115	0,3573
	100,5		
	100,5		
102,36	97,1	0,3624	0,3540
	97,0		
	97,0		
92,12	94,2	0,3230	0,3506
	94,2		
	94,1		

$$[\eta] = 0,338$$

Tabelle 21 Viskositätsmessung von Polystyrol (mit Über-
träger, Ansatz 4)

Einwaage: 271,6 mg in 12 ml Benzol

$t_{\text{Benzol}} = t_0 = 71,2 \text{ sec}$

$c \left[\frac{\text{mg}}{10 \text{ ml}} \right]$	$t_1 \text{ [sec]}$	$\eta_{\text{sp}} = \frac{t_1}{t_0} - 1$	$\frac{\eta_{\text{spec}}}{c} \left[\frac{100 \text{ ml}}{\text{g}} \right]$
226,33	132,8	0,8652	0,3823
	132,7		
	132,8		
188,61	120,6	0,6938	0,3678
	120,6		
	120,6		
161,66	112,6	0,5814	0,3596
	112,6		
	112,7		
141,46	106,6	0,4972	0,3515
	106,65		
	106,55		
125,74	102,7	0,4424	0,3518
	102,7		
	102,8		
113,16	98,8	0,3876	0,3425
	98,8		
	98,8		

$[\eta] = 0,326$

Tabelle 22 Viskositätsmessung von Polystyrol (mit Überträger, Ansatz 5)

Einwaage: 202,4 mg in 12 ml Benzol

$$t_{\text{Benzol}} = t_0 = 70,8 \text{ sec}$$

$c \left[\frac{\text{mg}}{10 \text{ ml}} \right]$	$t_1 \text{ [sec]}$	$\eta_{\text{sp}} = \frac{t_1}{t_0} - 1$	$\frac{\eta_{\text{spec}}}{c} \left[\frac{100 \text{ ml}}{\text{g}} \right]$
168,67	111,2	0,5706	0,3382
	111,2		
	111,2		
140,56	103,8	0,4675	0,3326
	103,9		
	103,9		
120,48	98,5	0,3912	0,3247 $[\eta] = 0,309$
	98,5		
	98,5		
105,42	94,9	0,3404	0,3229
	94,9		
	94,8		
84,34	90,9	0,2712	0,3215
	89,9		
	90,9		

Durch Extrapolation der η_{sp}/c -Werte gegen die Konzentration Null wurden die Viskositätszahlen $[\eta]$ erhalten, die in den Tabellen 18 - 22 angegeben werden.

Tabelle 23 Berechnung der Übertragungskonstanten $K_{\text{ü}}$ von Formaldehyd-0-äthyl-0'-phenylacetal
($[\eta]$ -Werte siehe Tabelle 18 - 22)

Ansatz	$\log [\eta]$	P_n	$\frac{1}{P_n} \cdot 10^3$	$\frac{M}{S} \cdot 10$	$K_{\text{ü}}$
1	0,5860-1	429,9	2,326		
2	0,4900-1	317,6	3,149	8,058	$6,632 \cdot 10^{-4}$
3	0,5668-1	404,6	2,472	77,509	$11,316 \cdot 10^{-4}$
4	0,5289-1	359,0	2,786	32,173	$14,780 \cdot 10^{-4}$
5	0,5132-1	341,7	2,927	17,239	$10,361 \cdot 10^{-4}$

Aus Tabelle 23 ergibt sich als Mittelwert für die Übertragungskonstante von Äthylphenylacetal mit Polystyrol bei 70°C:

$$K_{\text{ü}} = 10,77 \cdot 10^{-4}$$

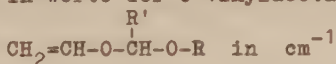
3.2. Spektroskopische Charakterisierung der Monomeren und Polymeren

Alle dargestellten Verbindungen wurden IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein NaCl-Spektrophotometer 137 von Perkin-Elmer, Überlingen. Die C=C- und C=O-Valenzschwingungen wurden gegen den Polystyrol-Eichpeak bei 1603 cm^{-1} mit dem Spektrophotometer 221 von Perkin-Elmer gemessen. Die Werte sind in Tabelle 11 und 12 Allgem. Teil 2.2.2. und in Tabelle 24 Exp. Teil 3.2. zusammengefaßt.

Für die NMR-Spektren wurde ein Analytical NMR-Spektrophotometer A 60 von Varian Assoc., Palo Alto, Calif., verwendet. Die Monomeren wurden dabei in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff, deuteriertem Methanol und Dimethylsulfoxid unter Zusatz von Tetramethylsilan als innerem Standard bei 60 MHz gemessen. Die NMR-Werte der Monomeren sind in Tabelle 7 - 10 Allgem. Teil 2.2.1.1. zusammengefaßt.

Tabelle 24 IR-Werte der O-Vinylacetale



R	R'	C=C	-Overtone
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	1627	1646
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	1625	1644
C_6H_5	H	1629	1646
$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	H	1628	1645
C_2H_5	CH_3	1639	1642
$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	1639	1642

Abbildung 10 IR-Absorptionsspektren von
a) Formaldehyd-O-vinyl-O'-phenylacetal
b) Poly-O-vinyl-O'-phenylformaldehydacetal

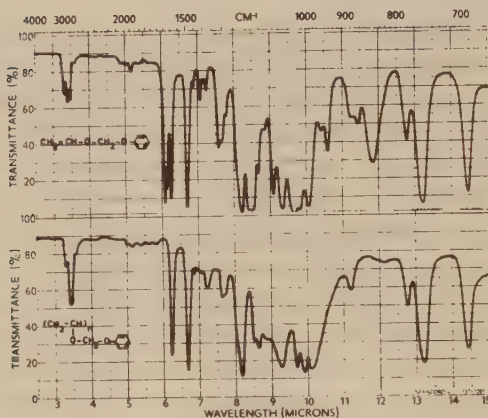


Abbildung 11 IR-Spektrum von Vinyloxyacylpyridiniumbromid

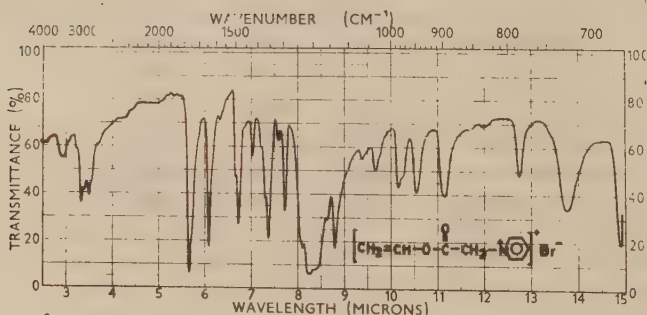


Abbildung 12 IR-Spektrum von Vinyloxyacyl-tri-n-butylphosphoniumbromid und Tri-n-butylphosphonium-vinyloxyacylmethylid

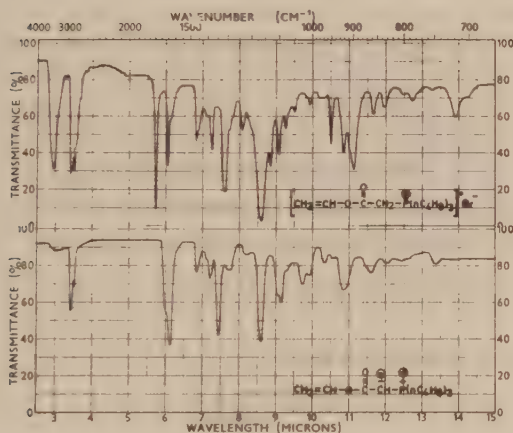
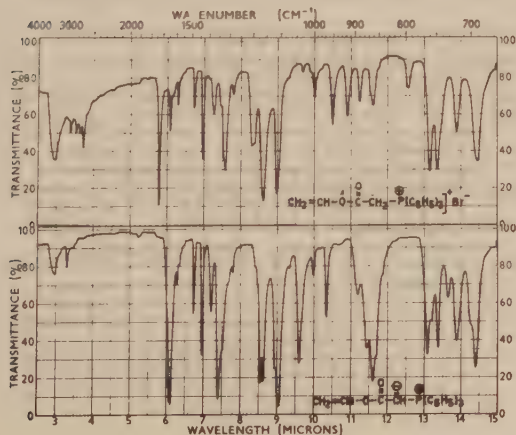


Abbildung 13 IR-Spektrum von Vinyloxyacyl-triphenylphosphoniumbromid und Triphenylphosphonium-vinyloxyacylmethylid



3.3. Radikalisch initiierte Homopolymerisation

von Formaldehyd-O-vinyl-O'-phenylacetal und Formaldehyd-O-vinyl-O'-benzylacetal mit Azo-iso-butyrodinitril (AIBN)

Die frisch destillierten Monomeren wurden mit Stickstoff gespült und mit AIBN als Initiator bei 55°C in Substanz polymerisiert. Nach ca. 2 Stdn. trat N₂-Entwicklung ein, daher konnten dilatometrisch keine Kontraktionen gemessen werden. Die Polymerisationen wurden nach 10 Tagen abgebrochen. Im Falle des Formaldehyd-O-vinyl-O'-benzylacetals waren mit Methanol keine Polymeren ausfällbar, im Falle des Formaldehyd-O-vinyl-O'-phenylacetals betrug der Umsatz 24%, nachdem das Polymerisat aus Benzol/Methanol umgefällt und 5 Tage bei 60°C/2 Torr getrocknet wurde.

Poly-O-vinyl-O'-phenyl-formaldehydacetal (C₉H₁₀O₂)_n

ber.: 71,98% C; 6,71% H

gef.: 72,07% C; 6,84% H

Radikalisch initiierte Copolymerisation

der Monomeren mit Maleinsäureanhydrid

Molare Mengen verschiedener Vinylacetale und Maleinsäureanhydrid wurden in 4 - 5 ml Toluol mit jeweils 1 Gew.-% AIBN bei 55 - 60°C polymerisiert. Bereits nach wenigen Minuten fielen die in Toluol unlöslichen Copolymeren aus. Sie wurden in Dimethylformamid gelöst und aus Methanol umgefällt. Die pulvrigen Copolymerisate wurden 6 Tage bei 66°C/2 Torr getrocknet.

Der Polymerisationsverlauf wurde in allen Fällen dilatometrisch verfolgt, die Ergebnisse sind in Abbildung 4 Allgem. Teil 2.1.3.1. wiedergegeben.

Tabelle 25 Analysen der Copolymerisate aus Maleinsäure-anhydrid und O-Vinylacetalen (I)
(die berechneten Analysenwerte beziehen sich auf I:I-Copolymerisate)

R	R'		% C ber.	% H ber.	% C gef.	% H gef.
CH ₂ -C ₆ H ₅	H	(C ₁₄ H ₁₄ O ₅) _n	64,12	5,38	63,11	5,42
C ₆ H ₅	H	(C ₁₃ H ₁₂ O ₅) _n	62,90	4,87	62,51	4,94
CH ₂ -C ₆ H ₅	H	(C ₁₄ H ₁₄ O ₅) _n	64,12	5,38	62,93	5,39
iso-C ₄ H ₉	CH ₃	(C ₁₂ H ₁₈ O ₅) _n	59,49	7,49	50,06	5,30
Vinyliso- butyläther*)		(C ₁₀ H ₁₄ O ₄) _n	60,59	7,12	55,35	7,48

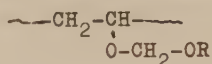
*) Der Vinylisobutyläther wurde als Vergleichssubstanz copolymerisiert.

3.4. Ionische Polymerisation

Als Reaktionsgefäße dienten Langkölbchen von 10 - 50 ml Inhalt. Es wurde unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet. Die Kölbchen wurden bei 300°C ausgeheizt. In die noch warmen Kölbchen wurden die über K/Na getrockneten Lösungsmittel direkt eindestilliert. Die Kölbchen wurden mit Gummikappen verschlossen. BF₃-Ätherat wurde einpipetiert, sämtliche anderen Initiatoren wurden mittels Injektionsspritzen durch die Gummikappen eingespritzt. Lösungen mit Ziegler-Natta-Initiatoren wurden vor der Zugabe des Monomeren 5 Minuten auf 60 - 70°C erhitzt. Die Initiatorlösungen wurden durch Methanol/Trockeneis auf -78°C gekühlt und die Monomeren mittels Injektionsspritzen zugesetzt. Heterogene Polymerisationen wurden während der Reaktionszeit geschüttelt. Die Reaktionen wurden durch Methanol/Pyridin nach verschiedenen Reaktionszeiten abgebrochen und die Polymeren aus Heptan bei -78°C ausgefällt. Alle Proben wurden anschließend aus Toluol/Heptan umgefällt und bei 60°C/2 Torr 8 Tage getrocknet.

Die einzelnen Ansätze sind im Allgem. Teil 2.3.1.4. in Tabelle 14, 15 und 16 zusammengefaßt.

Tabelle 26 Analysen der Poly-O-vinyl-formaldehydacetale



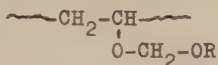
Ansatz	R		% C	% H	% C	% H
			ber.	ber.	gef.	gef.
3 (Tab.14)	C ₆ H ₅	(C ₉ H ₁₀ O ₂) _n	71,98	6,71	71,62	6,83
8 (Tab.15)	CH ₂ -C ₆ H ₅	(C ₁₀ H ₁₂ O ₂) _n	73,15	7,37	69,65 ^{*)}	7,31
20 (Tab.16)	CH ₂ -C ₆ H ₅	(C ₁₀ H ₁₂ O ₂) _n	73,15	7,37	71,38 ^{*)}	7,20

*) Die niedrigen C-Werte sind auf die während der Polymerisation unter Abspaltung von Benzylresten verlaufende Transacetalisierung zurückzuführen. Dem entspricht die Abnahme der Phenylbandenintensität im IR-Spektrum (vgl. Abbildung 5 und 6)

3.5. Viskositätsmessungen an Poly-O-vinylformaldehydacetalen

Die Viskositätsmessungen wurden mit einem modifizierten Ubbelohde-Viskosimeter durchgeführt, bei dem zwischen Vorratsgefäß und Meßkapillaren eine Fritte eingeschmolzen war. Auf diese Weise wurden alle Lösungen direkt vor der Messung nochmals filtriert. Die Messungen wurden in einem Thermostaten bei 25°C durchgeführt, als Lösungsmittel diente Benzol. Die Ermittlung der Viskositätszahl $[\eta]$ erfolgte durch graphische Extrapolation der η_{sp}/C -Werte (C in g/100 ml). Es wurden jeweils 3 - 5 Konzentrationen gemessen.

Tabelle 27 Viskositätsmessungen an Poly-O-vinylformaldehyd-acetalen



R	c $\left[\frac{\text{g}}{100 \text{ ml}}\right]$	η_{spec}	$\frac{\eta_{\text{spec}}}{c} \left[\frac{100 \text{ ml}}{\text{g}}\right]$	$[\eta] \left[\frac{100 \text{ ml}}{\text{g}}\right]$
C ₆ H ₅	0,680	0,0302	0,0444	0,047
	0,618	0,0273	0,0442	
	0,400	0,0196	0,049	
	0,309	0,0154	0,0498	
C ₆ H ₅ Ansatz 7, Tab.15	0,1700	0,0758	0,0446	0,043
	0,1417	0,0632	0,0446	
	0,1214	0,0547	0,0450	
	0,1063	0,0477	0,0448	
	0,0944	0,0407	0,0431	
CH ₂ -C ₆ H ₅ Ansatz 8, Tab.15	0,452	0,0154	0,0341	
C ₆ H ₅ Ansatz 18 Tab.16	0,7658	0,0527	0,0688	0,058
	0,6382	0,0434	0,0680	
	0,5470	0,0349	0,0638	
CH ₂ -C ₆ H ₅ Ansatz 21 Tab.16	0,7158	0,0598	0,0835	0,078
	0,5965	0,0498	0,0835	
	0,5113	0,0420	0,0821	
	0,4474	0,0363	0,0811	
	0,3977	0,0321	0,0807	

3.6. Homo- und Copolymerisation von O-Vinylesteroniumsalzen und O-Vinylesteryliden

Alle dargestellten O-Vinylesteroniumsalze und O-Vinylesteryliden wurden in verschiedenen Lösungsmitteln und in Substanz mit 0,5 - 1,5 Mol % Azoisobutyronitril als Initiator bei 60°C polymerisiert. Als Lösungsmittel wurden Dioxan, Dimethylformamid, Wasser und Äthanol verwendet. Die Polymerisationsversuche wurden im Dilatometer verfolgt. In keinem der zahlreichen Ansätze konnten polymere Substanzen isoliert werden. Auch Copolymerisationsversuche in Lösung wie in Substanz

führten nicht zum Erfolg. Als Comonomere wurden Vinylchloracetat, Vinylacetat, Maleinsäurehydrid, Vinylphenylsulfon und Styrol verwendet. Selbst beim radikalischen gut homopolysierenden Styrol konnten nur kleinste Ausbeuten an Polystyrol isoliert werden, was auf eine sehr frühe Bildung von radikalinhibierenden Reaktionsprodukten hinweist.

3.7. Kinetische Messungen

Polymerisationsbedingungen

Zur Ermittlung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (V_p) wurden die O-Vinylester unter folgenden Standardbedingungen polymerisiert:

1. Polymerisation in Substanz
2. Sauerstofffreies Arbeiten in Stickstoffatmosphäre
3. Initiatorkonzentration: 0,05 Mol % AIBN
4. Polymerisationstemperatur: $60^{\circ}\text{C} \pm 0,02^{\circ}\text{C}$
5. Umsatz 5 - 10%

Polymerisationsdilatometer

Zur Ermittlung der Zeit-Umsatz-Kurven wurden die Polymerisationen in Dilatometern durchgeführt. Diese ermöglichten eine zeitliche Verfolgung der Reaktion durch die Messung der Volumenkontraktion⁷¹⁾⁷²⁾. Es wurden modifizierte Dilatometer nach Schulz, Henrici und Henrici-Olive⁶⁹⁾ mit 1,1 - 7,1 ml Inhalt und eingeschliffenen graduierten Meßkapillaren von 0,05 - 0,1 ml verwendet.

Da die Polymerisation unter striktem Sauerstoffausschluß durchgeführt werden mußte, wurden die Monomeren kurz vor der Reaktion entgast und unter Stickstoffatmosphäre in die Dilatometer eingefüllt.

Reproduzierbarkeit der Messungen

Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte wurde für alle Monomere

überprüft. Als Beispiel sind im Abschnitt 2.3.2.3., Abb. 7, die Vergleichswerte für Vinylacetat und Vinyltrichloracetat wiedergegeben.

Ermittlung der Polymerisationsumsätze

Bei Vinylpolymerisationen ist, unabhängig von den Polymerisationsbedingungen, der Umsatz direkt proportional der Kontraktion⁷¹⁾⁷²⁾. Das Verhältnis der Kontraktion zum Umsatz wurde aus der Endkontraktion und den Endumsätzen bestimmt. In den folgenden Tabellen sind die Meßergebnisse der Dilatometerpolymerisationen der O-Vinylester wiedergegeben (vgl. Abb. 8, Abschnitt 2.3.2.3.)

Polymerisation der O-Vinylester (IV)



Tabelle 28 R = CH₃

Zeit [Min]	% Kontrakt.	Umsatz [Mol/l]
24	0,00088	0,035
50	0,0025	0,10
56,6	0,0045	0,18
62	0,0065	0,26
72	0,0099	0,395
77,5	0,0118	0,47
85,5	0,0145	0,575
100,5	0,0204	0,815
104	0,0233	0,93
106	0,0247	0,98

Tabelle 29 R = CH₂-Cl

Zeit [Min]	% Kontrakt.	Umsatz [Mol/l]
11	0,00032	0,02
16	0,00058	0,03
25	0,0019	0,095
29	0,0026	0,13
33	0,0035	0,17
39	0,0051	0,25
49	0,009	0,43
52	0,0106	0,51
58	0,0146	0,685
62	0,0166	0,795
64	0,0176	0,84
65	0,0179	0,86

Dil.Vol.: 7,125 ml

Ausbeute: 0,602 g

V_p: 0,229 · 10⁻³ Mol/l · sec

Dil.Vol.: 5,325 ml

Ausbeute: 0,551 g

V_p: 0,469 · 10⁻³ Mol/l · sec

Tabelle 30 R = CH₂-Br

Zeit [Min]	% Kontrakt.	Umsatz [Mol/l]
9	0,00103	0,06
12	0,00225	0,135
19	0,0047	0,25
23	0,00637	0,335
28	0,0088	0,46
31	0,0103	0,54
41	0,158	0,825

Dil.Vol.: 5,325 ml

Ausbeute: 0,725 g

V_p: 0,397 · 10⁻³ Mol/l · sec

Tabelle 31 R = CH₂-F

Zeit [Min]	% Kontrakt.	Umsatz [Mol/l]
7	0,00031	0,015
32	0,00078	0,035
59	0,00155	0,07
74	0,00214	0,095
86	0,0028	0,13
105	0,00412	0,19
123	0,0058	0,27
154	0,0105	0,485
171	0,0127	0,585
186	0,0163	0,75

Dil.Vol.: 1,2865 ml

Ausbeute: 0,189 g

V_p: 0,119 · 10⁻³ Mol/l · sec

Tabelle 32 R = CHCl₂

Zeit [Min]	% Kontrakt.	Umsatz [Mol/l]
9	0,00047	0,02
22	0,0255	0,18
26	0,035	0,245
29	0,041	0,29
34,5	0,0535	0,38
37,5	0,060	0,425
43	0,0715	0,50
48	0,0825	0,58

Dil.Vol.: 5,325 ml

Ausbeute: 0,307 g

V_p: 0,252 · 10⁻³ Mol/l · sec

Tabelle 33 R = CCl₃

Zeit [Min]	% Kontrakt.	Umsatz [Mol/l]
79	0,0012	0,05
93	0,00197	0,125
111	0,0027	0,17
142	0,00402	0,25
188	0,00616	0,37
242	0,00815	0,495
281	0,0097	0,595

Dil.Vol.: 1,167 ml

Ausbeute: 0,504 g

V_p: 0,043 · 10⁻³ Mol/l · sec

4. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die Synthese und das Reaktionsverhalten von monomeren und polymeren O-Vinylacetalen und O-Vinylesterderivaten untersucht.

O-Vinylacetale ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CHR}'-\text{O}-\text{R}$) des Formaldehyds und des Acetaldehyds wurden durch Dehydrohalogenierung aus den entsprechenden α -Halogenäthylverbindungen dargestellt. Diese waren durch Umsetzung von α -Chlormethyl- β -chloräthyläther mit Alkoholaten oder durch Anlagerung von α -Halogenmethyläther an Äthylenoxid zugänglich. Die Synthese der entsprechenden Acetaldehydderivate erfolgte durch Anlagerung von β -Chloräthanol an Vinyläther.

Versuche zur Darstellung des reaktionsfähigen α -Chlormethylvinyläthers durch Spaltung der O-Vinylacetale mit Säurechloriden führten über den Primärangriff der Acylkationen an der Vinylgruppe zu Poly-O-vinylacetalen. Acetalspaltung tritt erst im Sekundärschritt ein.

O-Vinylesteryliden ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{R}_3$) wurden durch Dehydrobromierung der entsprechenden Phosphoniumsalze mit Natronlauge dargestellt. Die Salze waren durch Umsetzung von Vinylbromacetat mit substituierten Phosphinen leicht zugänglich. Der Strukturbeweis der Vinylester-yliden erfolgte durch eine Wittigreaktion mit Benzaldehyd und anschließende Hydrolyse des entstandenen Zimtsäurevinylesters. Sie sind als Acyloxy-yliden relativ stabil und reagieren mit Wasser erst bei Temperaturen über 60°C .

Für kinetische Messungen wurde außerdem eine Reihe von Vinylcarbonsäureestern durch Anlagerung von Acetylen an Carbonsäuren dargestellt.

Der Einfluß der Substituenten auf die spektroskopischen Eigenschaften der Monomeren wurde am Beispiel der C=C- und C=O-Valenzschwingung im Infrarot, sowie der chemischen Verschiebungen der Methylen- und Vinylprotonen im NMR-Spektrum untersucht.

a) Im Infrarotbereich erwies sich die Vinylgruppe als nahezu

substituentenunabhängig. Der Einfluß der Substituenten auf die Carbonylgruppe der Vinylester ist erfaßbar und entspricht analogen Untersuchungen an gesättigten Systemen.

b) Im NMR-Spektrum der O-Vinylacetale unterscheidet man lediglich den Einfluß des aliphatischen und aromatischen Substituenten R auf die Methylengruppe.

O-Vinylester und ihre Derivate zeigen über die konjugative Verknüpfung der Substituenten mit der Vinylgruppe eine relativ starke Substituentenabhängigkeit. Als charakteristisch hat sich die Differenz $\tau_{\text{HB}} - \tau_{\text{HC}}$ erwiesen. Sie steigt vom Phosphoniumsalz über die Chlorverbindung, Methylverbindung zum Ylid von 2,24 ppm über 2,35 ppm, 2,50 ppm zu 2,99 ppm an. Dies entspricht den induktiven Effekten der Substituenten und kann durch Korrelation mit den Taftschen σ^* -Werten bewiesen werden.

Das Polymerisationsverhalten der O-Vinylacetale wird radikalisch und kationisch untersucht. Die radikalische Homopolymerisation führte nur bei der $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Verbindung durch den hohen -I-Effekt dieser Gruppe zu Polymeren. Dagegen verlief die Copolymerisation auch bei den aliphatisch substituierten Monomeren schnell unter Bildung alternierend aufgebauter Makromoleküle (Einfluß polarer Faktoren auf die Radikalreaktion).

Entsprechend der Polarität ihrer Doppelbindung reagierten die O-Vinylacetale mit Kationen, jedoch unter Bildung oligomerer Moleküle, da die beiden Acetalsauerstoffe konkurrierend in den Reaktionsverlauf eingriffen und damit als Kettenüberträger wirkten. Beim Erwärmen der Polyvinylacetale mit Lewisäuren fanden Hydrid-Ionenübertragungen statt, die intra- oder intermolekular verlaufen können und zu esterhaltigen Polymeren führen.

Kinetische Messungen wurden im Dilatometer zur Ermittlung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit (V_p) durchgeführt. Diese fällt vom Vinylchloracetat $V_p = 0,469 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \cdot \text{sec}$, über die Br-Verbindung ($V_p = 0,397 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \cdot \text{sec}$) zum Vinylacetat mit

$V_p = 0,229 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \cdot \text{sec}$ ab. Die Ergebnisse lassen sich evtl. durch eine Überlagerung von induktiven und sterischen Effekten erklären. Eine Korrelation mit den NMR-spektroskopisch ermittelten Aussagen über die Polarität der Doppelbindung ist nur für die Fälle möglich, bei denen die sterischen Effekte nicht überwiegen.

5. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) R.C.Schulz, Makromol.Chem. 17, 32 (1955/56), ibid. 100, 208 (1967)
- 2) R.C.Schulz, P.Elzer, W.Kern, Chimia 13, 235 (1959), Makromol.Chem. 42, 189 (1960)
- 3) C.G.Overberger, K.H.Burg, W.Daly, J.Am.Chem.Soc. 87 (1965) 4125
- 4) G.Welzel, G.Greber, Makromol.Chem. 31, 230 (1959); R.Hardt, J.Polym.Sci. 29 (1958) 629
- 5) E.S.G.Barron, Advances in Enzymology, Interscience Publisher Inc., New York (1951) Bd.II, S.232 ff; C.G.Overberger, A.Lebovits, J.Amer.Chem.Soc.78 (1956) 4792
- 6) W.Kern, V.Jaacks, in Houben-Weyl, XIV/1, S.921 ff; D.D.Eley, Vinylethers in The Chemistry of Cationic Polymerisation, Pergamon Press Oxford 1963, S.375 ff
- 7) D.R.Swan, Eastmann Kodak Co.USP 2299,189 (1942)
- 8) A.Abe und M.Goodmann, J.Polymer Sci. 2A (1964) 3491
- 9) J.Minoura und M.Mitch, J.Polymer Sci. 3A (1965) 2149
- 10) S.G.Matsoyan, J.Polymer Sci. 52 (1961) 189; S.G.Matsoyan, M.G.Avetyan und M.G.Voskoyan, Vysokomol. Soedin. 2 (1960) 314
- 11) J.A.Arbusova, Vyskomol. Soedin. 5 (1966) 926
- 12) G.D.Jones, Ind.Eng.Chem. 44, 2686 (1952); J.C.H.Hwa U.S.Patent 2.895,925, Juli 1959, CA 54, 12428 (1960); K.Berger, J.Prakt.Chem. 4, 12, 152 (1961); CA 55, 15984 (1961)
- 13) H.Böhme, Chem.Ber. 69, 1610 (1936)
- 14) M.F.Shostakowskii und N.A.Gerschtein, Sintezy Org. Soedinenii Sbornik 2 (1952) 154; CA 48 (1963) 567
- 15) J.C.H.Hwa, J.Am.Chem.Soc. 81, 3604 (1959)

- 16) S.G.Matsoyan u. I.M.Akopyan, Vysokomol.Soedin. 9 (1963) 1332;
S.G.Matsoyan, J.Polym.Sci. 52 (1961) 189
- 17) H.Wiley, Org.Synth.Coll., Vol.III, 853 (1955)
- 18) A.M.Sladkov, G.S.Petrov, Zhur.Obshechei Khim 24, 450 (1954); CA 49, 6093 (1955)
- 19) J.Nishino, Kogen O, M.Kishida, T.Saburi, Z.Ishikowa, J.Sakaguchi, Kobunski Kaguka 22 (245), 546 (1965) Japan
- 20) Ph.J.Pare, E.M.Smolín, US Patent 3.218.350 Nov.1965; CA 64, 4948 (1966)
- 21) J.Foster, E.Tobler, Brit. Patent 945.177 Dez. 1963, CA 61, 687 (1964)
- 22) Carbid & Carbon.Chem.Corp. AP 2.299.862 (1939), CA 1943, 1722
- 23) Chem.Fabr. Griesheim-Elektron, C.119 IV, 664
- 24) H.Böhme und J.Roehr, Liebigs Ann.Chem. 648, 21 (1961)
- 25) H.W.Post, J.Org.Chem. 1, 231 (1937); J.J.Spurlock u. H.H.Henze, J.Org.Chemistry 4 (1939) 234; F.Straus und H.J.Weber, Liebigs Ann.Chem. 498 (1932) 101
- 26) R.Kroker, Dissertation in Vorbereitung, Marburg 1967
- 27) A.W.Johnson, Ylid Chemistry, Academic Press, New York 1966
- 28) P.A.Chopard, R.J.G.Searle und F.H.Devitt, J.Org.Chem. 1015, 1965
- 29) U.Schöllkopf, Angew.Chem. 71, 260 (1959); O.Isler, Helv.Chem.Acta 40, 1242 (1957)
- 30) U.Schöllkopf, Angew.Chem. 71, 260 (1959)
- 31) F.Kröhnke, Chem.Ber. 68, 117 (1935); ibid. 70, 543 (1935), 70, 538 (1937)
- 32) M.Suhr, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, 1965

- 33) J.D.Roberts, Nuclear Magnetic Resonance Applications to Organic Chemistry, McGraw Hill, New York 1959
- 34) W.Brügel, T.Ankel u. F.Krückeberg, Z.Elektrochem. 64, 1121 (1960)
- 35) T.Schaefer, Canad.J.Chem. 40, (1962)
- 36) M.S.Newmann, Steric Effekts in Organic Chemistry, John Weley & Sons, Inc. London S.619
- 37) W.Reppe, Liebigs Ann.Chem. 601, 111 (1956)
- 38) S.Castellano u. J.S.Waugh, J.Chem.Physics 37, 1951 (1962)
- 39) H.A.Staab, Einführung in die theoretische Organische Chemie, Verlag Chemie Weinheim, 1959, S.276
- 40) L.J.Bellamy, The IR-Spektren of Complex Organic Molecules, J.Wiley, New York 1958
- 41) H.L.McMurray und V.Thornton, Anal.Chem.24, 318 (1952)
N.Sheppard und D.M.Simpson, Quart.Rev. 6, 1, (1952)
- 42) G.Wittig, U.Schöllkopf, Chem.Ber. 87, 1318 (1954)
F.Ramirez, S.Dershowitz, J.Org.Chem. 22, 41 (1957)
- 43) H.Bestmann, Angew.Chem. 77, 652 (1965)
- 44) D.D.Eley, Vinylethers in The Chemistry of Cationic Polymerisation, Pergamon Press Oxford 1963;
W.Kern, V.Jaacks, in Houben-Weyl, XIV/1, S.921 ff
- 45) M.F.Shostakowskii, Houben-Weyl XIV/1, S.29
- 46) W.Reppe, Liebigs Ann.Chem. 601 (1956) 97
- 47) L.Küchler, Polymerisationskinetik, Springer Verlag, Berlin, S.126-129
- 48) F.R.Mayo, J.Amer.Chem.Soc. 65, 2324 (1943)
- 49) B.Vollmert, Grundriß der Makromolekularen Chemie, Springer Verlag Berlin 1962, S.37-58
- 50) T.Alfrey jr., J.J.Bohrer, M.Mohrer, Copolymerisation in High Polymers, Vol.VIII
- 51) T.Wagner-Jaureg, Ber. 63, 3213 (1930)

- 52) L.J.Bellamy, R.L.Williams, J.Chem.Soc. 1957, 4294
- 53) E.J.Corey, J.Amer.Chem.Soc. 75, 2301, 3297 (1953);
76, 175 (1954)
E.J.Corey, H.J.Burke, ibid. 77, 5418 (1955)
E.J.Corey, T.H.Topie, W.A.Wozniak, ibid. 5415
- 54) L.Küchler, Polymerisationskinetik, Springer Verlag,
Berlin, S.189
- 55) C.C.Price, J.Polymer Sci. 1, 83 (1946), J.Polymer Sci.
3, 772 (1948), siehe auch 50)
- 56) R.Kern, Makromol.Chem. 79. 122 (1964)
- 57) W.Kern, V.Jaacks, in Houben-Weyl, XIV/1, S.921 ff;
D.D.Eley, Vinylethers in The Chemistry of Cationic
Polymerisation, Pergamon-Press, Oxford 1963
- 58) S.Okamura, T.Hiyashimura, J.Polymer Sci.33, 510 (1958)
- 59) G.Natta et al., Angew.Chem. 71, 205-210 (1958)
- 60) W.F.Gresham, US-Patent 2.449.469 Du Pont, 1944
H.Baader, W.Kern, V.Jaacks, Makromol.Chem. 83, 56 (1965)
- 61) K.Weissermel, E.Fischer, K.Guttweiler, H.D.Hermann,
Kunststoffe 54, 410 (1964)
- 62) H.Meerwein, V.Hederich, H.Morschel, K.Wunderlich,
Liebigs Ann.Chem. 635, 1 (1960)
H.Meerwein, K.Wunderlich, K.F.Zenner, Angew.Chem.74,
807 (1960)
- 63) H.D.Hermann, E.Fischer, K.Weissermel, Makromol.Chem.90,
1 (1960)
- 64) Houben-Weyl VI/3 S.480, ibid. V/4, 481, Monsanto Chemi-
cal Co., C. 1953, 8149
- 65) P.G.Kelleher, L.B.Jassie, J.App.Polymer Sci. 9, 2501
(1965)
- 66) C.E.Bawn, A.Ledwith, P.Matthies, J.Polymer Sci. Vol. 33,
21 (1958)
- 67) H.C.Haas, D.J.Livingston, M.Saunders, J.Polymer Sci.XV,
507 (1955)

- 68) W.C.Overhults u. A.D.Ketley, Makromol.Chem. 95, 143
(1966)
- 69) G.V.Schulz, G.Henrici u. S.Olivé, Z.Elektrochem. 60,
303 (1956)
- 70) J.C.Bevington, B.W.Malpass, Trans.Faraday Soc. 60,
1268 (1964)
C.G.Overberger, E.Sarlo, J.Polymer Sci. A 2, 1017 (1964)
- 71) M.F.Shostakowskii, E.N.Prilezhaeva, V.M.Karavueva,
Vysokomol.Soedin.1, 582 (1959)
- 72) L.Küchler, Polymerisationskinetik, Springer Verlag,
1951, S.34

6. LEBENS LAUF

Am 31. Januar 1937 wurde ich in Stettin als Sohn des Industriepharmazeuten Werner Beyer und seiner Ehefrau Lena, geb. Wehner, geboren. Bis zum Jahre 1943 wohnten wir in Stettin und wurden dann nach Erfurt (Thüringen) evakuiert. Im Herbst 1943 kam ich in die Volksschule, die ich bis 1951 besuchte. Vom Herbst 1951 bis Mai 1953 war ich Schüler der Heinrich-Mann-Oberschule in Erfurt. Ende Mai 1953 siedelten wir in die Bundesrepublik nach Dortmund über. Hier setzte ich meine Schulzeit als Schüler des Leibniz-Gymnasiums und später des Helmholtz-Gymnasiums fort und erwarb dort am 9. März 1959 das Reifezeugnis.

Im Sommersemester 1959 begann ich das Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg. Dort legte ich am 14. und 18. Dezember 1961 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 16. Dezember 1963 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

Die Diplom-Arbeit über die "Darstellung und Polymerisation von O-Vinylacetalen" führte ich im Institut für Polymere der Universität Marburg durch und beendete damit das Diplomexamen am 23. Juni 1965. Am 1. September 1965 begann ich die vorliegende Doktor-Arbeit.

Seit dem 11. Juli 1964 bin ich verheiratet. Unsere Tochter wurde am 14. Mai 1966 geboren.

BAMBERGER FOTODRUCK · RUDOLF RODENBUSCH
8600 BAMBERG - Markusplatz 22 · Telefon: 0951/26794